

CAROLINA MARIANO

**OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NIÓBIO DEPOSITADOS POR ASPERSÃO
TÉRMICA PARA PROTEÇÃO À CORROSÃO MARINHA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés
Paredes

**CURITIBA
2008**

À Deus, aos meus pais Darcy e Maria do Rocio, meu marido Junior e meus irmãos. Pelo amor e incentivo, a todos eles, meu carinho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

- À Deus, pelo dom da vida, imenso amor e cuidado incessante;
- Ao meu pai Darcy Caetano Mariano, maior exemplo de dedicação, determinação, persistência e amor em tudo o que faz;
- À minha mãe Maria do Rocio L.C. Mariano por sua dedicação, cuidado e apoio em tudo que eu faço;
- Ao meu amado marido por toda paciência, amor e incentivo;
- Aos meus irmãos, cunhados pelo carinho e alegria;
- Ao Prof. Dr. Ramon Sigifredo Cortés Paredes, pela orientação, auxílio, incentivo, amizade e carinho;
- Ao PIPE – Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia;
- Ao Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte;
- Aos professores do curso, por compartilharem tanto conhecimento;
- Ao CNPq, pelo apoio financeiro oferecido no início deste trabalho;
- Ao PRH-24 por todo apoio financeiro oferecido e pelo conhecimento e contatos adquiridos através deste programa. À prof. Cláudia Marino e ao Julio Bernardes.
- À CBMM-Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração e aos Engenheiros Edmundo Burgos Cruz, Rogério Contato Guimarães e Jorge Luiz Berto Davo pela ajuda fundamental na doação das amostras de Nióbio Metálico e Pentóxido de Nióbio;
- Ao meu irmão Gabriel, pela companhia durante estes anos e ajuda na preparação das amostras;
- A minha querida amiga de infância Ana Paula Vaz, pela amizade e alegria;
- Às queridas amigas Ângela, Joceli, Géssica e Verônica, por fazerem do Laboratório um lugar alegre;
- Aos colegas do LABATS – Laboratório de Aspersão Térmica e do LAMATS – Laboratório de Materiais pela companhia e auxílio em dias agradáveis e dias não tão agradáveis;
- Ao Laboratório de Óptica e raios-X e professor Irineu;
- Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, em especial ao Engenheiro Sérgio Henke e Giseli Ribeiro Verges;
- A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

No processo de extração e refino de petróleo, um dos grandes problemas encontrados é a corrosão de equipamentos causada por íons cloreto presentes no ambiente onde estes processos ocorrem pelo ataque de compostos naftênicos e sulfurosos presentes na composição do petróleo. Grandes valores são gastos na recuperação de equipamentos danificados por problemas de corrosão.

Atualmente, entre as linhas de pesquisa que buscam minimizar e/ou eliminar problemas de corrosão destaca-se o estudo de barreiras de proteção obtidas através da aspersão térmica (AT). O uso de revestimentos aplicados por AT como proteção anticorrosiva em ambientes “offshore” (atmosfera sujeita a névoa salina, região de variação de maré ou imersão total em água do mar), tem sido intensamente investigado ao longo das duas últimas décadas pela capacidade desses metais protegerem catodicamente o aço e por possuírem resistência mecânica superiores aos sistemas de pintura.

Entre os materiais estudados para este fim destaca-se o Nióbio, metal dúctil e de fácil fabricação que apresenta elevada resistência à sulfurização. No Brasil estão localizadas as duas maiores reservas de minério de Nióbio do mundo.

As características de revestimentos depositados por aspersão térmica permitem que recobrimentos de óxidos de nióbio formem um filme protetor sobre materiais afetados pela corrosão.

Análises realizadas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X possibilitaram a avaliação do nióbio metálico e do pentóxido de nióbio na condição de revestimento, depositados pelo processo de aspersão térmica a chama.

Os resultados revelaram que é possível obter revestimentos a base de nióbio, com elevada resistência mecânica, morfologia adequada e resistência à elevada temperatura, apresentando-se assim como boa alternativa na proteção de materiais à corrosão.

ABSTRACT

In the process of extraction and refining of oil, a very important problem is the corrosion of equipment caused by chloride ions present in the marine environment where these processes occur and the attack on naphthenic compounds and sulfurous compounds in the composition of oil. Large amounts are spent in the recovery of equipment damaged by problems with corrosion.

Currently between the lines of research to minimise and / or eliminate problems of corrosion there is the study of barriers to protect materials by Thermal Spray. The use of coatings applied for protection by Thermal Spray in offshore environment (subject to air saline mist, the change of tide or immersed in sea water) has been intensely investigated over the last two decades by the ability of these metals to protect the steel with better mechanical resistance systems than the painting.

Among the materials studied for this purpose there is the Niobium, ductile metal and easy to manufacture that shows high resistance to sulfurous compounds. In Brazil are located the two largest Niobium ore reserves of the world.

Analysis carried out by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive system (EDS) and x-ray diffraction has enabled the evaluation of the metal niobium and niobium pentoxide on condition of coating, deposited by flame thermal spraying process.

The results revealed that there may be coating the basis of niobium with high mechanical strength, good morphology, resistance to high temperature, presenting itself as a good alternative to protect the corrosion of materials.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Crescimento da produção de petróleo naftênico no mundo.....	11
FIGURA 02 - Ilustração esquemática do perfil de corrosão de estruturas em água do mar.....	14
FIGURA 03 - Estrutura genérica do ácido naftênico.....	16
FIGURA 04 - Diagrama de fases Nióbio-Oxigênio.....	25
FIGURA 05 - Diagrama de fases Nióbio – Carbono.....	27
FIGURA 06 - Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Nb-H ₂ O, a 25°C.....	30
FIGURA 07 - Curvas de polarização do Nb e aço 316L em solução de 3% NaCl.....	33
FIGURA 08 - Características da formação da camada depositada por Aspersão Térmica.....	40
FIGURA 09 - Classificação dos processos de Aspersão Térmica.....	41
FIGURA 10 - Processo de Aspersão Térmica a Chama.....	43
FIGURA 11 - Esquema das fontes/ zonas de oxidação.....	44
FIGURA 12 - Pistola de Aspersão Térmica a Chama com sistema de alimentação de pó.....	48
FIGURA 13 - Câmara de jateamento e cabine de aspersão.....	49
FIGURA 14 – Equipamento de ensaio de dobramento.....	51
FIGURA 15 – Câmara de névoa salina.....	53
FIGURA 16 – Amostra de Nb ₂ O ₅ sem pré aquecimento.....	55
FIGURA 17 – Amostra de nióbio metálico em teste de dobramento.....	56
FIGURA 18 – Amostra de Nb ₂ O ₅ em teste de dobramento.....	56
FIGURA 19 – MEV pó de Nióbio metálico. Aumento 154x.....	56
FIGURA 20 - EDS do pó de Nióbio metálico.....	57
FIGURA 21 – MEV pó de Nb ₂ O ₅ . Aumento 100x.....	57
FIGURA 22 - EDS pó de Nb ₂ O ₅	58
FIGURA 23 – MO revestimento nióbio metálico.....	59
FIGURA 24 - Revestimento de Nióbio metálico. Aumento 100x.....	59
FIGURA 25 - Revestimento de Nióbio metálico. Aumento 400x.....	59
FIGURA 26 - Revestimento de Nióbio metálico. Aumento 1000x.....	60
FIGURA 27 - EDS do revestimento de Nióbio metálico.....	60
FIGURA 28 – MO revestimento Nb ₂ O ₅	61
FIGURA 29 - Revestimento de Nb ₂ O ₅ . Aumento 100x.....	61

FIGURA 30 - Revestimento de Nb ₂ O ₅ . Aumento 200x.....	62
FIGURA 31 - Revestimento de Nb ₂ O ₅ . Aumento 400x.....	62
FIGURA 32 - EDS do revestimento de Nb ₂ O ₅	62
FIGURA 33 - Revestimento de Nb ₂ O ₅ após TT 300°C.....	63
FIGURA 34 - EDS do revestimento após TT 300°C.....	63
FIGURA 35 - Revestimento de Nb ₂ O ₅ após TT 400°C.....	64
FIGURA 36 - EDS do revestimento após TT 400°C.....	64
FIGURA 37 - Revestimento de Nb ₂ O ₅ após TT 900°C.....	64
FIGURA 38 - EDS do revestimento após TT 900°C.....	64
FIGURA 39 - EDS do revestimento após TT 900°C.....	65
FIGURA 40 - Difratoograma do pó de Nióbio metálico.....	66
FIGURA 41 - Difratoograma do pó de Nb ₂ O ₅	66
FIGURA 42 - Difratoograma do revestimento de Nióbio Metálico.....	67
FIGURA 43 - Difratoograma do revestimento de Nb ₂ O ₅	68
FIGURA 44 – Revestimento de Nb antes do ensaio.....	68
FIGURA 45 – Revestimento de Nb após ensaio.....	68
FIGURA 46 – MEV revestimento de Nb metálico após ensaio.....	69
FIGURA 47 - EDS revestimento de Nb metálico após ensaio.....	69
FIGURA 48 - Revestimento Nb ₂ O ₅ antes do ensaio.....	69
FIGURA 49 - Revestimento Nb ₂ O ₅ após ensaio.....	69
FIGURA 50 – EDS revestimento Nb ₂ O ₅ após ensaio.....	70
FIGURA 51 – Amostra revestida com Nb ₂ O ₅	71
FIGURA 52 – Amostra de aço carbono.....	71

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 – RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE DIFERENTES AÇOS.....	22
TABELA 02 – PROPRIEDADES FÍSICAS DO NIÓBIO.....	23
TABELA 03 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NIÓBIO.....	24
TABELA 04 – ALTERAÇÃO DA DUREZA DO NIÓBIO EM RELAÇÃO AO TEOR DE OXIGÊNIO.....	25
TABELA 05 – SOLUBILIDADE DO CARBONO NO NIÓBIO.....	26
TABELA 06 – DADOS DE CORROSÃO DO Nb EM MEIOS AQUOSOS.....	32
TABELA 07 – COMPOSIÇÃO LIGAS Cr-Ni COM ADIÇÃO DE NIÓBIO.....	38
TABELA 08 – PARÂMETROS DE ASPERSÃO DE NIÓBIO.....	50
TABELA 09 – DIVISÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA REALIZAÇÃO DE ENSAIOS.....	51

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 OBJETIVO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 CORROSÃO.....	13
2.1.1 Processos Corrosivos.	13
2.1.2 Corrosão Marinha.....	13
2.1.3 Corrosão por Ácidos Naftênicos.....	15
2.1.4 Corrosão por Compostos de Enxofre.....	17
2.1.5 Ataque por H ₂ S e Ácidos Naftênicos.....	18
2.1.6 Influência da Pressão.....	18
2.1.7 Influência da Temperatura.....	18
2.1.8 Influência da Velocidade de Fluxo.....	19
2.1.9 Alternativas para Minimizar a Corrosão	19
2.1.9.1 Mistura de óleos.....	19
2.1.9.2 Neutralização.....	20
2.1.9.3 Remoção de Ácidos Naftênicos.....	20
2.1.9.4 <i>Lining</i>	20
2.1.9.5 Seleção de Materiais.....	20
2.1.9.6 Revestimentos.....	22
2.2 NIÓBIO.....	22
2.2.1 Introdução.....	22
2.2.2 Propriedades do Nióbio.....	23
2.2.3 Interação entre o Nióbio e o Oxigênio.....	24
2.2.4 Interação entre o Nióbio e o Carbono.....	26
2.2.5 Aplicação.....	27
2.2.6 Aplicações de Resistência à Corrosão.....	28
2.2.7 Formação da Camada Oxida.....	29
2.2.8 Resistência à Corrosão em Diversos Meios.....	31
2.2.8.1 Ácidos Minerais e Orgânicos.....	31
2.2.8.2 Soluções Salinas.....	32
2.2.9 Ligas de Nióbio.....	33

2.2.10 Aços e Ligas Resistentes à Corrosão.....	35
2.2.11 Aços e Superligas para Temperaturas Elevadas	37
2.3 ASPERSÃO TÉRMICA.....	39
2.3.1 História.....	39
2.3.2 Processo da Aspersão Térmica.....	39
2.3.3 Processo de Aspersão Térmica a Chama.....	42
2.3.4 Formação de Óxidos.....	44
2.3.5 Preparação da Superfície.....	45
3 METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS.....	48
3.1 Preparação dos substratos.....	48
3.2 Revestimento das amostras.....	49
3.3 Teste de aderência por dobramento.....	50
3.4 Tratamento Térmico.....	51
3.5 Caracterização dos Corpos de Prova.....	51
3.6 Avaliação da Resistência à Corrosão em Câmara de Névoa Salina.....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 Avaliação da influência do pré aquecimento.....	55
4.2 Teste de dobramento.....	55
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS.....	56
4.3.1 Pós de Níbio Metálico e Pentóxido de Níbio.....	56
4.3.2 Revestimento de Níbio Metálico.....	58
4.3.3 Revestimento de Pentóxido de Níbio (Nb_2O_5).....	61
4.3.4 Revestimentos de Nb_2O_5 após Tratamento Térmico.....	63
4.4 Difração de raios-X.....	65
4.4.1 Pós Utilizados.....	65
4.4.2 Revestimento de Níbio Metálico.....	67
4.4.3 Revestimento de Nb_2O_5	67
4.5 Avaliação da Resistência à Corrosão.....	68
5 CONCLUSÕES.....	72
6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

No processo de extração, transporte e refino do petróleo, equipamentos e tubulações utilizados para tal finalidade estão constantemente expostos interna e externamente à ação deletéria do ambiente onde esses processos ocorrem, ou seja, o ambiente marinho, e da própria composição do hidrocarboneto.

A exploração dos óleos pesados ou naftênicos vêm crescendo ano a ano, devendo chegar a 10% em 2009. A Figura 01 mostra a tendência de crescimento na produção deste tipo de óleo no mundo [1,2].

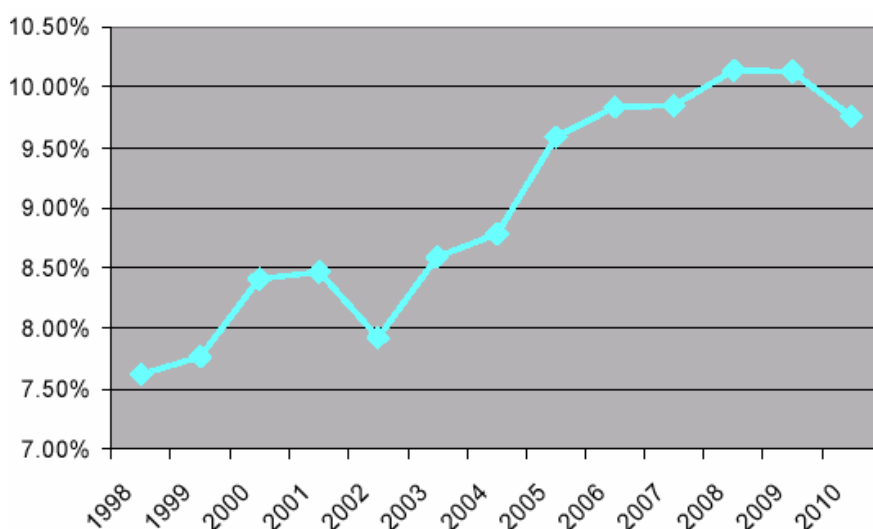


FIGURA 01 Crescimento da produção de petróleo naftênico no mundo.[2]

O tipo de exploração mais utilizada no Brasil é a exploração marinha em águas profundas. Óleos considerados pesados (elevado índice de acidez) e com grande quantidade de ácidos naftênicos e compostos de enxofre [1].

Dados de campo, apresentados por Carvalho[2004], mostram que a corrosão causada pela acidez naftênica é provocada quando o petróleo possui índice de acidez total (IAT) igual ou superior a 0,5 mg KOH/g em temperaturas de processo variando de 220°C a 400°C, e em elevadas velocidades de escoamento que, em processos de refino, estão na faixa de 60 a 100 m/s [3,4,5].

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com objetivo de encontrar soluções que evitem ou amenizem problemas de corrosão. Entre os materiais estudados o Níobio tem recebido destaque devido às suas superiores resistência mecânica e

resistência à corrosão e por estarem localizadas no Brasil as maiores reservas de minério de Nióbio do mundo [4].

Estudos desenvolvidos por Carvalho[2004] constataram a resistência deste metal quando em contato com petróleos de elevada acidez naftênica e/ou na presença de compostos de enxofre. O óxido de nióbio estudado apresentou-se quimicamente inerte aos agentes corrosivos que provocam corrosões severas, normalmente presentes em refinarias [4].

Sendo assim, o revestimento de nióbio que visa proteção por barreira pode ser uma excelente alternativa para a redução de custos com o reparo de danos causados por corrosão e na proteção de equipamentos. Entre as técnicas utilizadas na obtenção de revestimentos destaca-se a aspersão térmica, processo no qual partículas finamente divididas são aquecidas e lançadas com elevada velocidade contra o substrato previamente preparado. O revestimento obtido caracteriza-se pela sua elevada aderência, baixa porosidade e boas propriedades mecânicas.

1.1 OBJETIVO

O nióbio pode amplamente ser utilizado, seja internamente ou externamente, na proteção de tubulações utilizadas no processo de extração, refino e transporte de petróleo. O presente trabalho abordará a avaliação de revestimentos de nióbio depositados pela técnica de aspersão térmica a chama quando expostos à ambiente salino.

Para atingir tal objetivo, as seguintes atividades foram desenvolvidas:

- Determinar parâmetros de deposição de pó de pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) e Nióbio Metálico para aplicação pelo processo de Aspersão Térmica a Chama em corpos de prova de Aço Carbono AISI1020;
- Preparação e análise morfológica dos pós e dos revestimentos obtidos através de Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura;
- Identificação dos óxidos obtidos através da difração de raios-X;
- Avaliação do comportamento dos revestimentos a temperaturas elevadas através de tratamento térmico;
- Avaliação da resistência à corrosão em Câmara de Névoa Salina.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORROSÃO

2.1.1 Processos Corrosivos

A origem das diferentes formas de corrosão está ligada tanto à composição química do petróleo, como devido à presença de impurezas e condições ambientais como água do mar e atmosfera marinha [1,4,6].

Nas operações de extração do petróleo o meio marítimo é o ambiente mais corrosivo de todos os meios naturais.

A corrosão por ácidos naftênicos têm sido um problema, por muitos anos, para a indústria de refino de petróleo. O primeiro caso foi observado em 1920 e, por 35 anos, permaneceu sem qualquer estudo. Um dos primeiros trabalhos foi reportado por W. A. Derungs, apresentando problemas ocorridos em refinarias, provocados pelo ataque por ácidos naftênicos e compostos de enxofre. No Brasil, o refino de óleo nacional atingiu taxas de corrosão na ordem de 7mm/ano [1,3,4,7].

A corrosão provocada pelo processamento do petróleo começou a receber a devida atenção no final dos anos 40 e início dos anos 50, devido à necessidade de refino de petróleos com teor mais elevado de “componentes ácidos” o que resultou no aumento das perdas por corrosão [3,4].

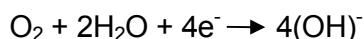
2.1.2 Corrosão Marinha

Nas operações de extração do petróleo o meio marítimo é o ambiente mais corrosivo de todos os meios naturais. A água do mar é uma solução salina uniforme consistindo predominantemente de cloretos de sódio e magnésio dissolvidos em água. Embora em pequenas quantidades, muitos outros minerais solúveis presente têm os efeitos individuais e cumulativos insignificantes na presença dos cloretos dominantes. Então a água pode ser considerada equivalente a uma solução 0,5mol.L de cloreto de sódio. Nesta concentração a solução de cloreto de sódio tem um pico de corrosividade atuando mais agressivamente sobre o aço do que concentrações mais altas e mais baixas.

Outros fatores que afetam a corrosão incluem a concentração de oxigênio,

degradação de material biológico, velocidade e temperatura da água. A taxa de corrosão mais comumente referenciada para aço carbono em água do mar é 130 $\mu\text{m}/\text{ano}$.

A redução do oxigênio é a reação mais importante na corrosão dos aços e outras estruturas expostas à água do mar. No caso de soluções aquosas onde há oxigênio dissolvido a equação de redução do oxigênio ocorre conforme a seguinte equação:



O potencial elétrico dos metais na água do mar é outro fator que influi no comportamento da corrosão. Este potencial varia com o teor de oxigênio, velocidade, temperatura e condição metalúrgica, bem como a condição superficial do metal. Na linha da água, a concentração de oxigênio é maior, e o metal, nesta zona, torna-se o cátodo onde a redução de oxigênio ocorre. Logo abaixo da linha da água, ou a alguma estabelece-se uma zona anódica. A zona de respingos é afetada pela ação das ondas e da umidade. Este fato, aliado a abundância de oxigênio tornam esta zona mais agredida pelo meio, o que naturalmente, dá origem a uma corrosão muito severa. Isto resulta na corrosão na linha de água, fenômenos ilustrados na Figura 02.

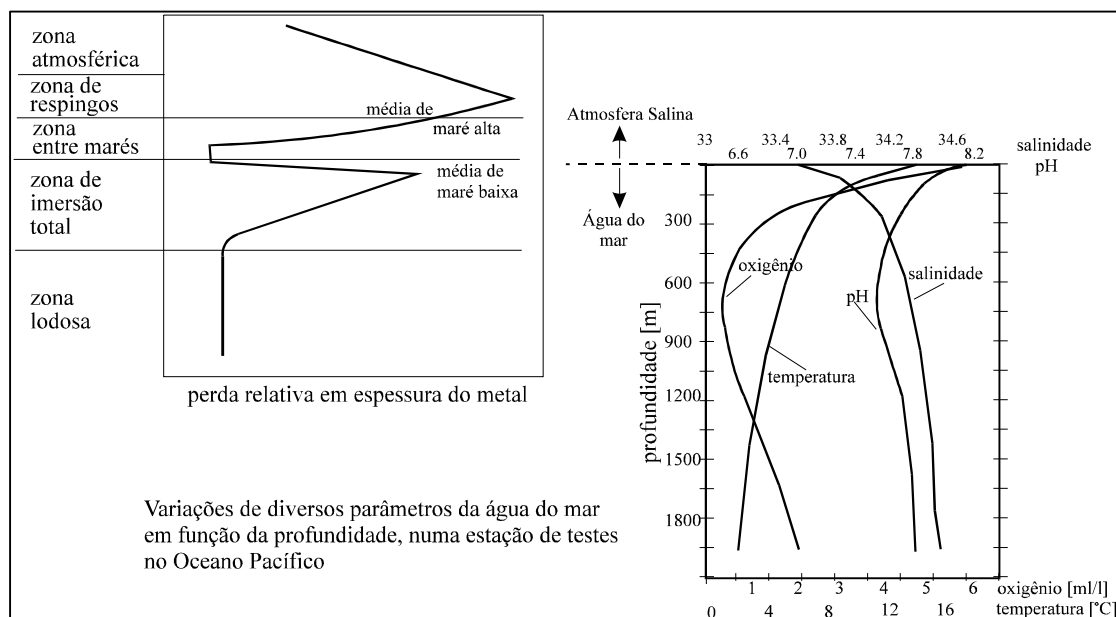


FIGURA 02 Ilustração esquemática do perfil de corrosão de estruturas em água do mar

Por conseguinte, a proteção contra a corrosão marinha tem-se transformado numa necessidade crescente. Estes sistemas, com elevada vida (>20 anos), têm exigido da engenharia soluções alternativas, porém tecnicamente comprováveis

mesmo acarretando um custo inicial maior em relação a sistemas de proteção convencionais (como exemplo sistemas a base de tintas).

O aço 316 é utilizado largamente em aplicações marinha, mas sua resistência à corrosão em contato com água do mar é limitado e não pode ser considerado “à prova de corrosão” sob qualquer situação. É susceptível aos mecanismos de ataque localizado, principalmente corrosão sob fresta e por pite. Isso limita o campo de utilização desse aço em contato com a água do mar [48].

O mecanismo predominante de corrosão marinha tem origem eletroquímica, onde a técnica mais importante para a proteção de estruturas de aço situadas na zona de imersão total é a proteção catódica com uso de anodos de sacrifício. O metal protegido é conectado eletricamente a um outro metal que é mais reativo no ambiente. Este último metal experimenta oxidação e, mediante a cessão de elétrons, protege o primeiro metal contra corrosão. O metal oxidado é chamado de anodo de sacrifício.

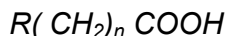
2.1.3 Corrosão por Ácidos Naftênicos

Os ácidos naftênicos são compostos orgânicos presentes no petróleo, e outros materiais sedimentares, em composições e quantidades variáveis. Estes ácidos foram descobertos por Eicher, a partir da nafta oriunda do Cáucaso, daí o nome naftênico.

Possuem temperatura de ebulição variando entre 177 e 343°C e, quase sempre, são responsáveis pela acidez total do petróleo.[3,4,5,11]

Segundo Piehl, existem cerca de 1500 ácidos orgânicos diferentes em um único petróleo. Eles estão presentes em muitos óleos crus, especialmente nos petróleos provenientes da Califórnia, Venezuela, Leste Europeu, Rússia, China. [1,5,9,12]

A maioria dos ácidos apresenta a seguinte fórmula química:



Onde R é o anel ciclopentano e normalmente maior que 12.

A Figura 03 apresenta a estrutura genérica de um ácido naftênico.

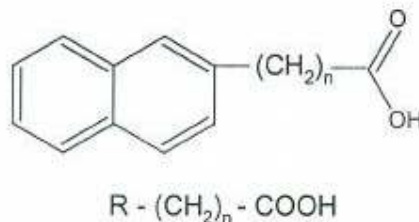


FIGURA 03 Estrutura genérica do ácido naftênico. [13]

A acidez naftênica é comumente confundida com a acidez total do petróleo. É comum fazer-se previsões relativas à agressividade dos ácidos naftênicos presentes no petróleo e em suas frações aos materiais construtivos dos equipamentos de uma planta de destilação através do nível de acidez presente no próprio petróleo bem como pelo modo com que se distribui nas várias frações. [14,15,16]

Em geral, classifica-se o petróleo através da quantidade de solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) consumida (em mg) para neutralizar um grama de óleo. Este ponto é chamado de número de acidez total (NAT) ou número de neutralização (NN). Considera-se de baixa acidez, óleos com teores de até 0,5mgKOH/g. A partir deste valor, os óleos são considerados ácidos. A presença destes componentes é prejudicial no processamento devido à sua agressividade evidenciada pela alta taxa de corrosão observadas nos equipamentos das refinarias que processam petróleos considerados ácidos. Com o processamento do petróleo, ocorre elevação da concentração de ácidos naftênicos no resíduo atmosférico, o que agrava o potencial de problemas nas torres de vácuo.[3,4,5,7,17,18,19]

Entretanto, o valor do IAT de uma determinada fração não é a única variável interferente na magnitude do processo corrosivo. Assume também grande relevância o “grau” de complexidade estrutural da molécula bem como sua massa molar, a temperatura do fluido, o regime de escoamento e a presença e a concentração de compostos sulfurosos (como H_2S). Outros fatores que influenciam a corrosão pelos ácidos naftênicos estão relacionados com velocidade e turbulência, teor de enxofre, temperatura e estado físico dos petróleos.[1,3,4,14,22]

Segundo Carvalho, a característica da corrosão naftênica, em refinarias, é, em geral apresentar-se na forma de sulcos profundos na superfície do metal, sem produtos de corrosão, e com arestas de gumes cortantes. A natureza do processo de corrosão também depende da localização no processo de refino. Tubos de fornos,

linhas de transferência, recheio de torres, peças internas de bombas, válvulas e acessórios são potencialmente susceptíveis. [6,21]

2.1.4 Corrosão por Compostos de Enxofre

A porcentagem em peso de enxofre pode variar de 0.1% a 8% para óleos pesados. A gasolina e destilados contém sulfetos e dissulfetos. Pouco se sabe sobre o enxofre, nas frações de mais alta ebulição, nos óleos crus.

Os compostos saturados predominantes são H_2S e enxofre elementar. Como principais problemas, geram corrosão acentuada, poluição, e instabilidade dos combustíveis gerados a partir do petróleo.

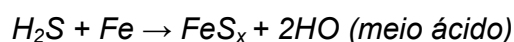
Os compostos de enxofre são considerados nocivos ao óleo devido à sua corrosividade real ou potencial, odor desagradável, efeito nocivo na cor ou estabilidade da cor e influência desfavorável nas características antiincrustantes e na oxidação.

Produtos oriundos da decomposição térmica de compostos de enxofre, particularmente H_2S (gás sulfídrico), presentes no petróleo bruto e seus derivados são importantes fontes de corrosão. A presença de sais orgânicos, ácidos minerais e orgânicos pode acelerar a corrosão desse tipo, que se inicia em torno de $260^\circ C$ e atinge um máximo entre $370 - 400^\circ C$ [3,4,7,22].

Sulfetos e filmes superficiais são quase que universalmente menos protetores que os óxidos correspondentes, pois são mais porosos. O oxigênio e o enxofre competem para reagir com os elementos químicos presentes na liga. O oxigênio é um oxidante mais forte, e óxidos protetores de alumínio e cromo se formam preferencialmente aos sulfetos. Entretanto, em muitos gases produtos de combustão, o teor de oxigênio tem sido reduzido e um produto de combustão de enxofre, como o SO_2 ou H_2S , podem facilmente reagir com a liga.[23]

Em geral, quanto maior a densidade do petróleo maior é o seu teor de enxofre. Todos os compostos sulfurados orgânicos são normalmente instáveis termicamente e se transformam, por craqueamento, em hidrocarbonetos mais leves e H_2S . [19]

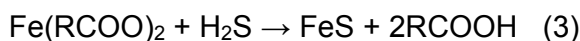
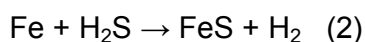
A reação genérica de corrosão pode ser descrita por:



Petróleos com mais de 2% de enxofre têm condições de formar uma película aderente de sulfeto de ferro. Esta película reduz a corrosão por ácidos naftênicos. Assim sendo, petróleos com índice de acidez alto e baixo teor de enxofre (<2%) são mais corrosivos em altas temperaturas, que petróleos com o mesmo índice de acidez e alto teor de enxofre [9].

2.1.5 Ataque por H₂S e Ácidos Naftênicos

O ataque por H₂S pode ocorrer nas mesmas condições em que o ácido naftênico. A possibilidade de acoplamento destes dois ataques se dá através das seguintes equações:



A reação (1) representa o ataque do ferro pelo ácido naftênico, seguido pelo ataque do H₂S (2) enquanto que a terceira equação representa a possibilidade do ataque do naftenato de ferro pelo H₂S, caso o naftenato se forme como um filme na superfície do aço. [3,4,6,15,17]

2.1.6 Influência da Pressão

Na indústria de refino de petróleo, dois tipos de destilação são utilizados no processamento do petróleo. A destilação atmosférica, que é realizada à pressão de 760mmHg, e a destilação a vácuo, que é realizada à pressão de 100mmHg (vácuo). Estas variações de pressão provocam alterações na composição da fase líquida e vapor e, como consequência, provocam variações nas taxas de corrosão.[4,18]

2.1.7 Influência da Temperatura

Os ácidos naftênicos atacam o aços carbono, aços baixa liga, aços inoxidáveis AISI 410 e austeníticos AISI 316 na faixa de temperaturas de 220 a 400°C. Abaixo de 220/230°C a taxa de corrosão não é significativa, acima de 400°C

não se tem detectado corrosão por ácidos naftênicos pois todos os ácidos naftênicos estão irreversivelmente decompostos, perdendo assim seu efeito corrosivo. Por este motivo, não causam deterioração apreciável em unidades de craqueamento. Acima de 260°C, os ácidos naftênicos tornam-se parcialmente vaporizados, dependendo da temperatura, pressão e tipo de petróleo. Normalmente a corrosão por ácidos naftênicos é mais severa nas áreas onde o índice de acidez aumenta. Isto devido à condensação de ácidos naftênicos na faixa de 280 a 360°C nas bandejas das torres atmosféricas e a vácuo. As taxas de corrosão atingem um máximo em aproximadamente 370°C e acima de 400°C, os ácidos naftênicos se decompõem produzindo compostos neutros. [1,4,5,6,10,17,18,26]

2.1.8 Influência da Velocidade de Fluxo

Na prática, a influência da velocidade e da turbulência é demonstrada pela observação que a corrosão por ácido naftênicos é mais severa em áreas de alta turbulência, como derivações, cotovelos e bombas. Altas velocidades e turbulência podem acelerar este tipo de corrosão, porém o efeito não é pronunciado em colunas de destilação, trocadores de calor e tubulações que transferem líquidos. O fluxo do fluido pode ter um efeito forte na corrosão de tubos de fornos e linhas de transferência de fluidos em fase líquida e vapor. [5,12,9,26]

2.1.9 Alternativas para Minimizar a Corrosão Naftênica

2.1.9.1 Misturas de Petróleos

A solução mais simples para controlar a corrosão naftênica consiste em misturar petróleos originalmente com elevado teor de ácidos naftênicos, com outros de baixo número de neutralização. O objetivo é o processamento de cargas com número de neutralização ou IAT entre 0,5 e 1, preferivelmente inferior a 0,5 mgKOH/ g cru.

Este procedimento não é adequado na maior parte dos casos devido aos volumes dos petróleos que são processados e não evita a corrosão em torres de destilação a vácuo nas faixas de temperatura mencionadas [1,3,9,19] .

2.1.9.2 Neutralização

Os ácidos naftênicos podem ser neutralizados pela adição de soda cáustica,, tanto na carga (óleo que entra no processo), como em certos cortes (produtos de saída).

Esta adição apresenta inconvenientes como:

- Elevado consumo de soda, em função do número de neutralização da carga;
- Possibilidade de fragilização por produtos alcalinos;
- Possibilidade de formação de emulsão e entupimentos em permutadores de calor.[1,3,19]

2.1.9.3 Remoção de Ácidos Naftênicos

Embora a literatura cite a possibilidade de remover os ácidos naftênicos por destilação, não se dispõe de maiores informações sobre tal processo nem casos de sua utilização em escala industrial. [3]

2.1.9.4 *Lining*

Segundo Guimarães *et al*, nas unidades de refino da PETROBRAS a recuperação das torres de destilação que sofrem corrosão naftênica é realizada através da aplicação de “*lining*” de aço inoxidável austenítico. Técnica alternativa para recuperação dessas torres é a aplicação de um “*lining*” de aço inoxidável ferrítico AISI 444, que apresenta resistência à corrosão comparável à do aço AISI 316L, possui resistência à corrosão sob tensão superior e coeficientes de expansão térmica mais próximos dos coeficientes do próprio aço. [6]

2.1.9.5 Seleção de Materiais

A seleção de materiais para unidades de destilação é altamente complexa. A corrosão depende do tipo de cru, operação e qualidade do controle de corrosão. [1,3,23]

Nas condições usualmente existentes em unidades de destilação de petróleo contendo ácidos naftênicos, os mais empregados variam do aço carbono ao aço inoxidável austenítico 326. [1,3,23]

Como orientação preliminar para o processamento de petróleo com número de neutralização superior a 0,5mg KOH/g, pode ser utilizado aço carbono para temperaturas abaixo de 220°C. Acima deste valor, tem sido usado aço 5%Cr –

0,5%Mo para tubos de fornos, tubulações e permutadores de calor, e aço cladeado com aço inoxidável austenítico 316, para as partes inferiores das torres de destilação.[1,3,23]

A seleção de materiais depende de fatores locais principalmente decorrentes de turbulência e deve ser conjugada com medidas de projeto mecânico como, por exemplo, a elevação do diâmetro de linhas.[3,4]

A escolha do material pode ser realizada em função de duas variáveis de processo:

- Temperatura: em temperaturas inferiores a 220°C, aços carbono de baixa ou média liga podem ser utilizados, porém em temperaturas superiores deve-se usar aço inoxidável austenítico com um teor mínimo de molibdênio de 2,5%
- Velocidade: em baixas velocidades não se recomenda o uso de aços inoxidáveis 304, 321 e 347. Para estes casos deve-se utilizar aços inox 316 ou 317 devido à adição de molibdênio. Em alguns casos, como em linhas que trabalham com vácuo, usa-se o aço inox 317, ao invés do 316, devido à maior porcentagem de molibdênio na liga.[5,11,19]

O alumínio é altamente resistente sob todas as condições, principalmente porque não reage com os ácidos naftênicos. Atualmente, o material que tem apresentado melhor resistência contra corrosão naftênica é o aço aluminizado. Aços ao carbono e inoxidáveis recobertos com Al por diferentes processos tem encontrado crescente aplicação para resistência à corrosão naftênica.[9]

A partir de dados coletados em linhas de transferência de óleo cru a 360°C, observa-se que a taxa de corrosão do aço carbono é consideravelmente maior do que a do aço 5Cr-0,5Mo quando o óleo cru flui em altas velocidades. O aço inoxidável tipo 317, com pelo menos 3,5% de Mo, deve ser selecionado para minimizar o problema. Alumínio apresenta excelente resistência à corrosão por ácidos naftênicos. Entretanto, sua baixa resistência mecânica e ao desgaste, limita seu uso. [1,3,19,18,27]

Resultados da avaliação da performance de materiais feita em refinarias através de cupons, junto com dados de inspeção, mostra que aços carbono AISI410 corroem rapidamente quando expostos a uma coluna de destilação a vácuo de cru.[5,20]

Dados indicam que uma pequena porcentagem da produção de tântalo é direcionada a propósitos que envolvem resistência à corrosão. Ele é considerado um

material “exótico” na engenharia de corrosão devido ao seu elevado custo. Ligas especiais (principalmente a base de níquel e titânio) são, por outro lado, amplamente utilizados na indústria. [28]

Pesquisadores da PETROBRAS realizaram experiências comparativas da resistência à corrosão de vários aços em meios de diferentes IAT na unidade de destilação da REPAR (Refinaria Presidente Getúlio Vargas – Araucária – PR). Os resultados podem ser resumidos na tabela 01. [9]

TABELA 01- RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE DIFERENTES AÇOS [1]

MATERIAL	Principais elementos de liga (%)	IAT	%S	Taxa de corrosão (mm/ano)
AISI 1020	0,2 C	<0,5	1,5	2,10
A-387 – T5	5 Cr – 0,5Mo	“	“	1,40
AISI 410	13 Cr	“	“	0,70
AISI 430	17 Cr	“	“	0,48
AISI 304	18 Cr – 8 Ni	“	“	0,10
AISI 316	18 Cr – 8 Ni – 2,5 Mo	“	“	<0,05
Aço Carbono Aluminizado	0,2 C + Al	“	“	<0,07
A-387 – T5	5 Cr – 0,5 Mo	> 0,5	0,8	1,07
A-387 – T9	9 Cr – 1 Mo	“	“	0,42
AISI 316	18 Cr – 8 Ni – 2,5 Mo	“	“	<0,09
AISI 317	18 Cr – 8 Ni – 3 Mo	“	“	<0,06
A – 387 T5 aluminizado	5 Cr – 0,5 Mo + Al	“	“	<0,05

2.1.9.6 Revestimentos

A aplicação de revestimentos, além de atuar na proteção contra a corrosão, também provê uma maneira econômica de combinar as propriedades do substrato metálico e a do revestimento, para obtenção de um material composto com boas propriedades mecânicas, e resistência à corrosão adequada. Há muitas categorias de revestimentos protetores, e estas podem ser classificadas como: Revestimentos metálicos e revestimentos não metálicos. [1]

2.2 NIÓBIO

2.2.1 Introdução

Nióbio e ligas de Nióbio têm sido usadas em um grande número de aplicações industriais por muitos anos. Essas aplicações incluem aços e metais reativos, anodos para proteção catódica, supercondutores, turbinas de foguetes,

rebites de aeronaves, lâmpadas de Sódio a vapor, jóias, lanças de oxigênio para oxidação sob pressão de minérios, assim como aplicações em processamentos químicos. Durante os últimos 10-15 anos, o Nióbio tem sido considerado e aplicado em cada vez mais processos químicos devido à sua excelente resistência à corrosão em muitos ambientes. Importantes aplicações químicas do Nióbio incluem ácido hidrocloreto, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido crômico, ácidos orgânicos, sais e metais líquidos [29 - 33].

Atualmente, o uso de Nióbio como elemento de liga em aços, superligas, e ligas não ferrosas somam aproximadamente 95% da produção. O consumo de Nióbio e ligas a base de Nióbio somam os 5% restantes. O nióbio está em terceiro lugar na produção de metais refratários, atrás do Molibdênio e Tungstênio. [30]

2.2.2 Propriedades do Nióbio

O número atômico do nióbio na tabela periódica é 41 e sua massa atômica é 92.906. Apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Seu ponto de fusão é de 2465°C. O ponto de ebulição está entre 4740°C e 4930°C. A densidade do nióbio sólido é 8,57g/cm³ a 20°C enquanto que o nióbio líquido tem densidade de 7,7g/cm³, valores moderados comparados com a maioria dos metais de alto ponto de fusão, sendo apenas metade da densidade do tântalo, que é de 16,65g/cm³. Apresenta também módulo elástico menor que outros metais refratários, de 102GPa [29,30,34].

É um metal macio e dúctil que pode ser trabalhado a frio até 90% antes que o tratamento de recozimento seja necessário. Pode ser endurecido com a adição de Zr, Ti e Hf [30,34].

As propriedades físicas e mecânicas do nióbio são amplamente influenciadas pela pureza do metal, assim, mesmo pequenas quantidades de impurezas intersticiais causam degradação de propriedades do metal. As principais impurezas de produtos semi acabados de Nb classe técnica, de acordo com a especificação ASTM são oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, carbono, ferro, molibdênio e tungstênio [35].

As principais propriedades físicas do nióbio são apresentadas na Tabela 02.

TABELA 02 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO NIÓBIO. [29]

Propriedades	Valores
Massa atômica	92.9064
Densidade	8.57 g/cm ³
Ponto de fusão	2468C
Ponto de ebulição	4927C
Coeficiente de expansão térmica	0,73 x 10 ⁻⁵ /°C
Calor específico	265J/ (Kg°C)
Condutividade térmica	53,7W/(m°C)
Estrutura cristalina	Cúbica de Corpo Centrado

As principais propriedades mecânicas do nióbio estão apresentadas na Tabela 03.

TABELA 03 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NIÓBIO. [29]

Recozimento	Tensão de tração final	195MPa
	Tensão de Rasgamento	105 MPa
	% Elongação	30%+
	% Redução de área	90%+
Trabalho a frio	Tensão de tração final	585MPa
	% Elongação	5%
Dureza	Recozido	60HV
	Trabalhado a frio	150HV
Módulo Elástico	Tensão	103GPa
	Cisalhamento	37.5GPa
Temperatura de recristalização		1073 – 1373 K

2.2.3 Interação entre o Nióbio e Oxigênio

O Nióbio reage prontamente com O₂, H₂O, CO, CO₂, N₂ também em temperaturas elevadas. Esses gases são componentes do ar, de gases residuais em sistemas a vácuo, impurezas em gases inertes e frequentemente são produtos de decomposição de compostos. A reação mais freqüente, persistente e de difícil controle em temperaturas elevadas é a que ocorre entre a superfície do metal e o oxigênio presente em espécies gasosas. [36]

O diagrama de fases mostrado na Figura 04 mostra que quatro fases Nb-O podem existir: uma solução sólida de oxigênio em nióbio, óxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) e pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). A solubilidade máxima de oxigênio no nióbio é 0.72%at. no ponto eutético reduzindo a 0.25%at. a 500°C.[34]

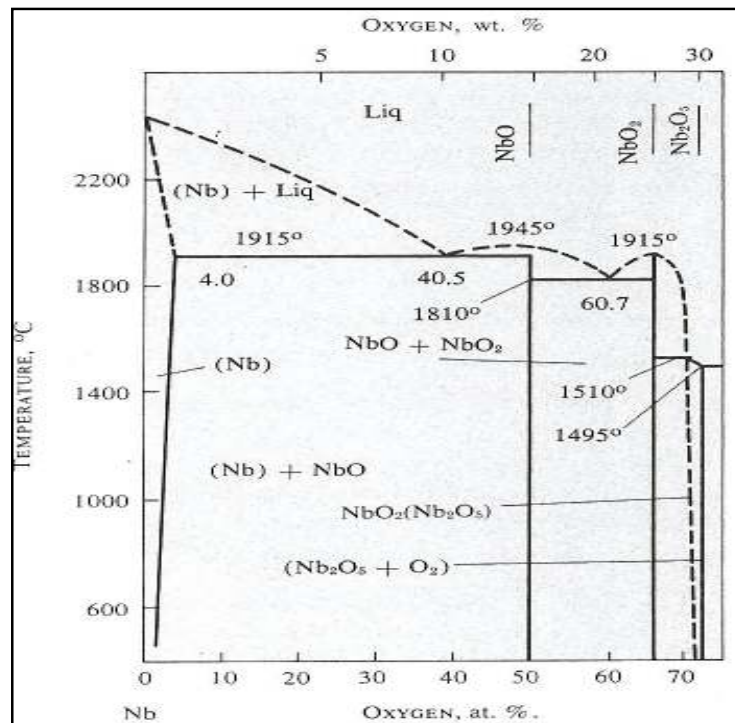


FIGURA 04 Diagrama de fases Nióbio-Oxigênio [34]

O oxigênio afeta positivamente a resistência à tração, ductilidade e dureza do nióbio. O efeito na dureza é mostrado na tabela 04 [34].

TABELA 04 - ALTERAÇÃO DA DUREZA DO NIÓBIO EM RELAÇÃO AO TEOR DE OXIGÊNIO[34]

Teor de oxigênio (%)	0.03	0.16	0.21	0.28	0.32	0.37	0.41	0.56
Dureza, HV	87	194	208	248	280	315	330	390

Introdução de oxigênio no nióbio leva a um significativo aumento na força de ligação interatômica, resistência à tração e limite de proporcionalidade, e ainda, a alongação é reduzida. Há também alguma evidência da existência de subóxidos de nióbio Nb_6O , Nb_4O e Nb_2O , resultado da decomposição de solução sólida supersaturada de oxigênio em nióbio a temperaturas abaixo de 600°C. Temperaturas mais altas de decomposição resultam na formação de monóxido de nióbio.[34]

Monóxido de nióbio; NbO , na forma de pó apresenta coloração marrom escuro ou preto, que funde a aproximadamente 1935°C e tem uma densidade de

7.26g/cm³. Dióxido de nióbio (NbO₂), que apresenta coloração preta, com densidade de 5.98g/cm³ e funde a 1915°C.

Outras fases são encontradas na faixa de temperatura entre 1000 e 1100°C. Foram estabelecidas duas fases não estequiométricas (NbO_{2.42} e NbO_{2.47}) formadas com composições intermediárias entre o dióxido e pentóxido de nióbio.

Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅) apresenta coloração que varia do branco ao preto, com densidade de 4.95g/cm³ e funde a aproximadamente 1490°C.[34]

2.2.4 Interação entre o Nióbio e o Carbono

Dois compostos são conhecidos no sistema nióbio-carbono: Nb₂C formado na reação peritética, e NbC. O sistema também mostra que dois eutéticos podem ser formados incluindo Nb+Nb₂C e NbC+C.[34,37]

Dados de máxima solubilidade do carbono no nióbio são apresentados na tabela 05.[34,37]

TABELA 05 - SOLUBILIDADE DO CARBONO NO NIÓBIO[34]

Temperatura, °C	1900	1700	1500	1200
C % at.	1.8	0.4	0.2	0.08

O ponto de fusão do Nb₂C é 3080°C enquanto que do NbC é 3600°C.

O ponto de fusão do carbeto de nióbio (NbC) é consideravelmente maior que do nióbio metálico e conseqüentemente o carbeto cristaliza principalmente dentro dos grãos e não impede deformação a quente do metal pré-aquecido acima de 1500-1600°C. Entretanto, o aumento do teor de carbono aumenta a dureza do metal. [34,37]

O digrama Nb-C é apresentado na figura 05.

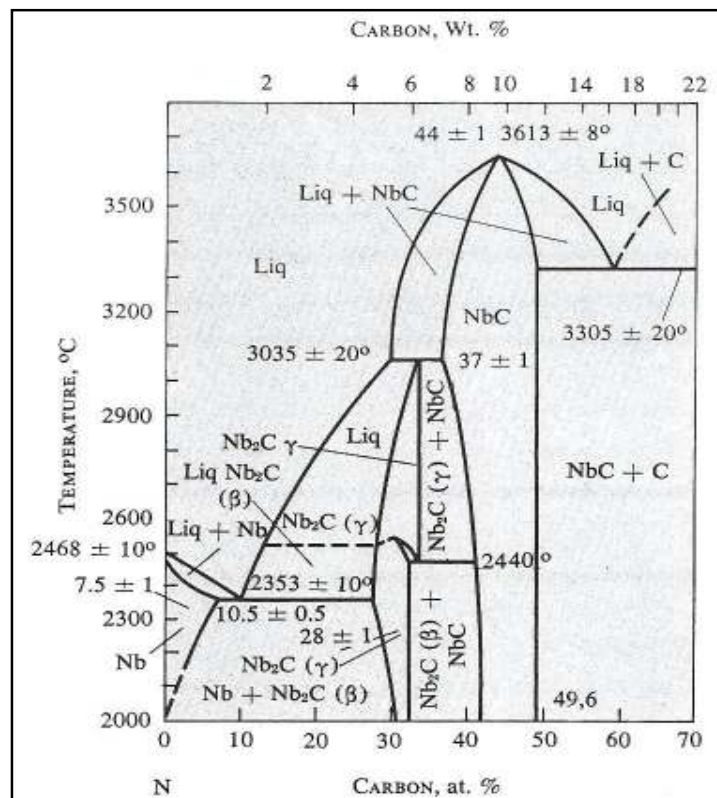


FIGURA 05 Diagrama de fases Níobio - Carbono [34]

2.2.5 Aplicação

O nióbio metálico é usado como material estrutural na indústria aeroespacial e em tecnologias químicas e nucleares. O extensivo uso do nióbio é devido seu elevado ponto de fusão, resistência preservada em elevadas temperaturas, plasticidade excepcional mesmo em temperaturas criogênicas (-200°C), supercondutividade favorável, densidade relativamente baixa quando comparada com outros metais de elevada temperatura, o que assegura notável economia de peso com boa condutividade térmica. A excelente resistência à corrosão do nióbio em ácidos e outros meios, faz dele um material valioso na manufaturas de equipamentos químicos e metalúrgicos (aquecedores, agitadores, etc). [34]

Por ser um metal dúctil e macio é facilmente trabalhado a frio. Seu bom comportamento em trabalho a quente é uma importante propriedade do nióbio, pois

aquecendo-o em temperatura de deformação a quente pode levá-lo a reagir com muitos gases ativos. [34]

Suas ligas encontram amplo campo de aplicações industriais. Entre as principais aplicações está seu uso como elemento de liga (formador de Carbonetos) em aços e em superligas a base de Níquel como as Inconels e Rene 95, onde ele adquire resistência pela formação de solução sólida, precipitação de carbonetos e formação de fases coerentes. Ele é usado como o principal componente em aplicações que exigem elevada resistência em aplicações em temperaturas elevadas, sem a perda de elementos como Tungstênio ou Tântalo. É utilizado, especialmente nos Estados Unidos, em joalherias e objetos de arte.[35]

No ponto de fusão e acima, o Nióbio reage com todos os fluxos conhecidos. Isso restringe a escolha do método de soldagem. Pode ser soldado a diversos metais, entre eles, o tântalo. Isto pode prontamente ser obtido por solda por resistência, arco gás tungstênio, plasma e feixe de elétrons. [29]

2.2.6 Aplicações de Resistência à Corrosão

O Nióbio e suas ligas têm excelente resistência a uma ampla variedade de ambientes corrosivos. Estes ambientes incluem ácidos minerais, maioria dos ácidos orgânicos, metais líquidos como lítio, sódio e suas ligas com potássio. Recentemente o Nióbio tem sido considerado na aplicação em armazenadores de aço onde o ácido clorídrico é usado. Ele também é resistente a algumas soluções com teores de Flúor. [34]

Um dos usos mais comuns tem sido em condensadores e seções de trocadores de calor. Também tem sido considerado para uso na indústria farmacêutica, onde elevada resistência à corrosão é necessária.

Por mais de vinte anos tem sido usado em projetos de proteção catódica para equipamentos de perfuração, casco de navios, pontes e tanques de estoque subterrâneos.

É usado em evaporadores na indústria de laminação para resistir ao meio de ácido crômico aquecido e concentrado. Apresenta potencial de aplicação em outros meios incluindo bromo aquoso, soluções de cromo e peróxido de hidrogênio.[29]

Apresenta excelente compatibilidade com metais líquidos como sódio, potássio, lítio e urânio. É normalmente utilizado em lâmpadas a vapor de sódio

devido à sua resistência à corrosão ao sódio metálico, tanto em vapor como na forma fundida. [29]

Estudos realizados por Miranda *et al* [2004] em ensaios de corrosão em autoclave, realizados em temperaturas elevadas, analisaram o desempenho do nióbio comparativamente a alguns aços de uso normal em refinarias de petróleo. O meio corrosivo foi um óleo cru com elevado índice de acidez total (1,3 mgKOH/g). Os resultados mostraram a formação de um filme azul de óxido sobre o nióbio (NbO), cujas características são a alta aderência, proteção e inércia química ao meio. As taxas de corrosão (0,001mm/ano) foram, no mínimo 300 vezes inferiores às do aço que obteve o melhor resultado (AISI 410 e 9Cr).[7,22]

Miranda [2004], apresenta patente de invenção referente a composições e revestimentos tendo o nióbio, seus óxidos e possíveis associações com outros óxidos como pigmento, e suas utilizações através de técnicas usuais de pintura, agindo como anticorrosivo em ácidos orgânicos, particularmente o ácido naftênico em meio sulfídrico, persistentemente na indústria petroquímica. O resultado deste trabalho sugere que o óxido de nióbio (Nb_xO_x) apresenta elevada probabilidade de performance protetora, uma vez que o filme formado é aderente, não é volumoso e é quimicamente inerte em meios corrosivos.[7]

2.2.7 Formação da camada óxida

O nióbio, como muitos outros metais reativos, deve sua resistência à corrosão à presença de um filme óxido passivo aderente rapidamente formado. O filme óxido pode ser composto de NbO, NbO₂, Nb₂O₅ ou uma mistura dos três. O revestimento de óxido de nióbio é, portanto, condicional, dependendo do meio à que ele é exposto [29].

A figura 06 mostra o diagrama de Pourbaix a 25°C do sistema Nb-H₂O. Este diagrama representa as condições de estabilidade termodinâmica e seus derivados que possam existir na presença de água e soluções aquosas livres de substâncias capazes de formarem complexos solúveis ou compostos insolúveis com o Nb, apresentando o domínio de Nb₂O₅ [56].

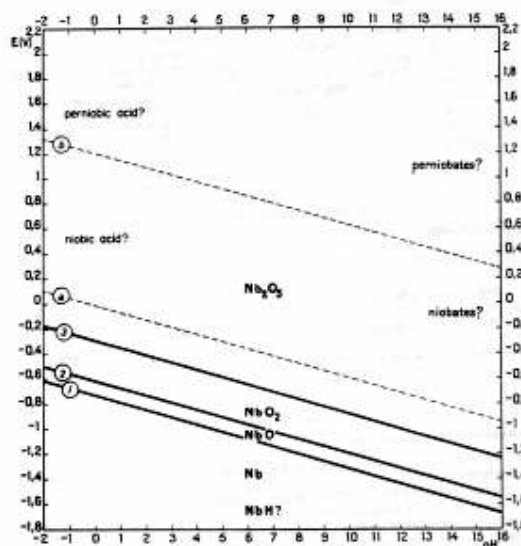
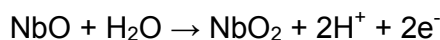


FIGURA 06: Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Nb-H₂O, a 25°C[56]

Filmes de óxidos de nióbio amorfos apresentam espessura de poucos nanômetros. Eles se formam da seguinte maneira: [29]



O nióbio reage prontamente com a água para formar o óxido de nióbio. Se o óxido forma um filme fino e compacto, como é o caso em água pura e muitas soluções aquosas diluídas, a resistência à corrosão é excelente [29].

Os óxidos NbO e o NbO₂ são instáveis em água e em soluções aquosas, já o Nb₂O₅ apresenta estabilidade termodinâmica em presença de água, ácidos não complexantes, soluções neutras e alcalinas, podendo ser atacado por ácido fluorídrico concentrado formando complexos fluorados ou oxifluorados [29].

A camada de óxido serve também para impedir a aceleração do hidrogênio. O hidrogênio monoatômico é facilmente absorvido pelo metal exposto, e se a camada óxida falha na solução aquosa, o nióbio sofrerá fragilização devido à precipitação do hidreto [29].

2.2.8 Resistência à corrosão em diversos meios

2.2.8.1 Ácidos minerais e orgânicos

O nióbio tem boa resistência à corrosão a ácido sulfúrico em baixas concentrações do ácido e temperatura ambiente, mas pode fragilizar em concentrações mais altas. Em temperaturas elevadas, o nióbio irá corroer rapidamente se a concentração de ácido estiver acima de 40%. Íons Fe^{+3} e Cu^{+2} podem aumentar a resistência à corrosão em ácido sulfúrico [34].

Apresenta resistência em ambientes com ácido clorídrico em baixas concentrações (<13%) acima do ponto de ebulição, e em concentrações maiores e temperaturas mais baixas. A adição de íons férricos aumenta a resistência à corrosão, especialmente a elevadas temperaturas. É muito resistente à corrosão em ambientes com ácido nítrico. Ele é resistente em toda faixa de concentração, e em temperaturas acima do ponto de ebulição no ácido nítrico. Ao contrário de outros metais reativos, o nióbio não é suscetível à quebra por corrosão sob tensão em concentrações mais altas de ácido nítrico [34, 40].

O nióbio, como muitos metais reativos, é suscetível a elevadas taxas de corrosão em ácido fluorídrico. Porém, ele é menos sensível que outros metais reativos em ambientes ácidos com pequenas quantidades de íons de flúor. Apresenta excelente resistência à corrosão em soluções de ácido fosfórico. Robin e Rosa estudaram o comportamento do nióbio e liga tântalo-nióbio em soluções de ácido fosfórico quente. Seus dados mostram que é necessária uma adição significativa de tântalo para aumentar a resistência à corrosão do nióbio. Apresenta elevada resistência a diferentes tipos de ácidos orgânicos. Estes ácidos incluem ácido acético, ácido cítrico, formaldeído, ácido fórmico, ácido láctico, ácido tartárico e ácido tricloroacético. [29, 34, 41]

A Tabela 06 apresenta dados de corrosão do nióbio em diferentes meios aquosos.

Tabela 06: Dados de corrosão do Nb em meios aquosos [56,58]

MEIO	CONCENTRAÇÃO (%em massa)	TEMPERATURA (°C)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)
Ácido sulfúrico	40	Ebulição	0,5
Ácido clorídrico	37	25	0,025
Ácido nítrico	70	250	0,025
Ácido fosfórico	85	88	0,125
Ácido acético	5-99,7	Ebulição	-
Ácido oxálico	10	Ebulição	1,25
Hidróxido de sódio	1-40	25	0,125
Cloreto de alumínio	25	Ebulição	0,005
Bicarbonato de potássio	10	Ebulição	0,5
Cloreto de sódio	Saturado e pH=1	Ebulição	0,025
Água do mar	Natural	Ebulição	-
Brometo	Vapor	20	0,025
Peróxido de hidrogênio	30	Ebulição	0,5

2.2.8.2 Soluções Salinas

Tem excelente resistência à corrosão em soluções salinas, exceto aquelas que hidrolisam para formar álcalis. Ele é resistente a soluções de cloreto mesmo com presença de agentes oxidantes. Ele não corrói em solução de cloreto férrico 10% a temperatura ambiente, e é resistente ao ataque de água do mar. O nióbio exibe resistência similar ao tântalo em soluções salinas. [29,56]

Hsieh J.H *et al* [56] avaliou o revestimento de Nb sobre o aço 316L em meio aerado de 3% NaCl à temperatura ambiente utilizando a técnica de polarização anódica potenciodinâmica. A figura 07 mostra as curvas de polarização do Nb e aço 316L em solução de NaCl [56,57].

Através das curvas pode-se verificar que o aço 316L apresentou um potencial de pite de 200 mV (ECS), já para o Nb observou-se a ausência de formação de pites na faixa de potencial varrido. Verificou-se também que a faixa de passivação do Nb é maior do que a do aço 316L nas condições estudadas.[56,57]

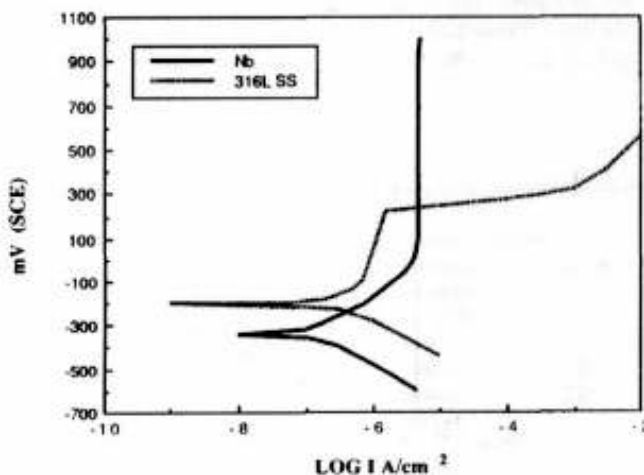


FIGURA 07: Curvas de polarização do Nb e aço 316L em solução de 3% NaCl [56,57]

2.2.9 Ligas de Nióbio

A taxa de oxidação do nióbio é reduzida quando se adiciona elementos de liga como molibdênio, ferro, vanádio, cromo, zircônio, titânio e tungstênio. Em diversas ligas binárias, a taxa vai de um mínimo e um valor ótimo de concentração de liga é aproximadamente um fator 5 menor que o nióbio. A combinação de elementos de liga como alumínio e vanádio em níveis de 3% em peso cada, pode ser efetivo na redução da taxa de oxidação por um fator acima de 10. Posterior modificação da liga ternária com Titânio e cromo resulta em adicional resistência à corrosão. [36]

Numerosas ligas contendo nióbio têm sido desenvolvidas, a base de cromo, cobalto, molibdênio, tungstênio e háfnio. Essas ligas são usadas na fabricação de componentes na engenharia nuclear, em aeronaves supersônicas, mísseis e projéteis, satélites terrestres e espaçonaves. Ligas de alumínio, cobre, titânio e vanádio contendo nióbio estão se tornando mais conhecidos. [34]

O nióbio é benéfico aos aços de baixa liga por três diferentes razões:

- ele refina a austenita e ferrita durante laminação pela recristalização e crescimento de grãos retardados;
- quando em solução sólida ele suprime o início de ferrita poligonal e assim aumenta a endurecibilidade;

- aumenta a resistência devido à precipitação de carbonitretos de nióbio igualmente durante resfriamento após laminação ou envelhecimento subsequente.[34]

As ligas de Nióbio podem ser classificadas em três categorias:

- Ligas de baixa resistência e elevada ductilidade: são altamente trabalháveis e soldáveis. Neste grupo estão as ligas Nb-1Zr e PWC (Nb-1Zr-0,1C) usados em contenção de metais alcalinos líquidos em sistemas de força nuclear espacial. Essas ligas tipicamente contém adição de Zircônio ou Háfio, os quais removem oxigênio da solução em nióbio por precipitação de ZrO_2 e HfO_2 :[30]
- Ligas trabalháveis de resistência moderada: produzido na forma de chapas para aplicação aeroespacial. Ligas como FS-85 (Nb-28Ta-10W), C129Y (Nb-10W-10Hf-0,2Y), e B-66(Nb-5Mo-5V-1Zr) fazem parte desta classe;
- Ligas de elevada resistência: desenvolvidas para turbinas a gás. Inclui as ligas B-88 (Nb-28W-2Hf- 0,07C) e Cb-1 (nb-30W-1Zr-0,06C).

Há diversas ligas que encontram uso em aplicação de resistência à corrosão. A liga Nb-1Zr é usada onde o nióbio puro é muito fraco estruturalmente. Como mencionado anteriormente, um dos principais exemplos de seu uso é em sódio líquido ou em vapor em lâmpadas de sódio. Esta liga é também utilizada em processos de oxidação úmida para oxidar materiais orgânicos em depósitos de resíduos aquosos para aumentar a biodegradabilidade. Usando uma liga Nb-1Zr, a resistência ao rompimento aumenta em aproximadamente 50% com resistência à corrosão similar em muitas soluções.[34]

Em outras aplicações, principalmente relacionadas aos combustíveis nucleares, o nióbio é usado como elemento de liga com zircônio para conferir resistência mecânica e à corrosão em ambientes com vapor e/ou água aquecida. Outra classe de importantes ligas de nióbio para resistência à corrosão são com Tântalo. Neste caso o nióbio serve como um diluente para o tântalo para redução de custos. Como apresentado anteriormente, a densidade do nióbio é de $8,57\text{g/cm}^3$, que comparado com a densidade do tântalo de $16,65\text{g/cm}^3$ significa que mais volume está disponível por unidade de massa. [29]

Menon et al discute as propriedades de resistência mecânica e à corrosão em ligas a base de Nb-Ti-Si, elementos que são candidatos em potencial para

aplicações em altas temperaturas, assim como as características associadas com essas ligas durante a oxidação.[43]

Usado também em superligas que apresentam resistência estrutural em elevadas temperaturas e usadas como componentes em modernas turbinas a gás, peças de jatos e foguetes e vários equipamentos utilizados em altas temperaturas. Estudos realizados na década de cinquenta revelaram que juntos, o tungstênio, o tântalo, o molibdênio e o nióbio são os principais elementos utilizados em tais ligas.[34]

Uma característica peculiar do nióbio, em contraste com o tungstênio e molibdênio, é sua trabalhabilidade e sua soldabilidade, elevada resistência à corrosão em metais alcalinos líquidos junto com a capacidade de produzir ligas com elevada resistência específica. A ductilidade do nióbio permite que outros metais refratários sejam usados na obtenção de ligas à base de nióbio que apresentam elevada resistência em temperatura ambiente e em elevadas temperaturas sem perda de trabalhabilidade. [34]

2.2.10 Aços e Ligas Resistentes à Corrosão

Aços inoxidáveis austeníticos cromo – níquel (16-18%Cr; 8-12%Ni) são caracterizados não somente pela elevada resistência, ductilidade, tenacidade a temperaturas elevadas e temperatura ambiente, mas também pela resistência à corrosão em muitos meios agressivos. Por esta razão muitos aços têm encontrado numerosas aplicações em vários componentes da indústria, particularmente em equipamentos para plantas de energia petroquímica assim como na manufatura de unidades críticas na indústria da aviação, química, automotiva, ferrovias, equipamentos médicos e domésticos.[30,34]

O nióbio pode efetivamente aumentar a qualidade de aços austeníticos Cr-Ni pela eliminação da tendência à corrosão intercristalina. Esse tipo de corrosão envolve esgotamento de cromo nos contornos de grãos devido à formação de carbeto de cromo. Também sob certas condições placas galvânicas microscópicas são formadas e suas atividades eletroquímicas na superfície do metal e contornos de grãos resultam na corrosão do metal. O dano afeta primeiramente a superfície do metal e progride ao longo dos contornos de grãos. [30,34]

A susceptibilidade de aços austeníticos Cr-Ni à corrosão intercrystalina pode ser eliminada se condições forem tais que o carbono seja fixado e precipitado dentro dos contornos de grãos de austenita como carbeto estáveis (ou seja, mais estáveis que o carbeto de cromo). Originalmente isto foi obtido pela introdução de elementos formadores de carbeto de estabilidade intermediária como o tungstênio ou molibdênio. Mais tarde foi encontrado que efeito máximo pode ser encontrado pelo uso de nióbio tântalo ou titânio.[30,34]

O processo de uso de elementos formadores de carbeto nos aços inoxidáveis Cr-Ni com finalidade de eliminar sua tendência à corrosão intercrystalina é conhecido como estabilização. O nióbio tem uma vantagem sobre o titânio devido à sua menor afinidade pelo oxigênio, isto sendo de principal importância na fabricação de estruturas soldadas com aço inoxidável. Além disso, o carbeto de nióbio é significativamente menos solúvel em austenita em temperaturas elevadas comparando com o carbeto de titânio.[30,34]

Estudos sobre o efeito da variação do teor de nióbio no aumento da corrosão intercrystalina tem indicado que se o teor de nióbio é dez vezes maior que o teor de carbono, a corrosão é completamente ausente quando o metal é atacado por uma solução em ebulição de ácido sulfúrico e sulfato de cobre. Isto se aplica mesmo após o aquecimento do aço à faixa de 300 – 850°C por 30 min – 100 horas. Se o aço está ligado com nióbio e tântalo, as condições de performance normal do aço inoxidável exige que a razão $(Nb+0,5Ta)/C$ seja ≥ 10 . [30,34]

Um aço soldável de baixo carbono, 03Cr21Ni21Mo4MnNb foi designado para aumentar a segurança de aparatos químicos e equipamentos utilizados na produção de ácido fosfórico [30,34]

A elevada resistência à corrosão intercrystalina neste caso é devido ao baixo teor de Carbono e ao efeito estabilizador do nióbio.[34]

A estabilidade estrutural da liga 02CrNi40MoNb, sua resistência à fragilização térmica, corrosão intercrystalina, corrosão sob tensão e resistência a elevadas temperaturas, boa soldabilidade e outras propriedades favoráveis, permite operação prolongada desta liga como material de resistência à corrosão a elevadas temperaturas.[34]

Juntas soldadas em componentes fabricados pela liga 03CrNi40MoTiAlNbB (0.4-0.7% wt.) não são susceptíveis à corrosão intercrystalina em meios água-vapor sob condições severas (temperatura acima de 350°C, pressão acima de 16bar, teor

de íons cloreto de 200g/litro). Em termos de classificação de corrosão generalizada, esta liga está presente no grupo absolutamente resistente para operação em meios com água-vapor e água do mar. Esta liga pode ser usada na fabricação de componentes não magnéticos com elevada resistência, endurecidos sem trabalho a frio e aplicados em estruturas soldadas e elementos elásticos designados para operação em temperaturas na faixa de -196 a +350°C. Pode-se notar que a liga é também adequado para aplicações em meios altamente corrosivos contendo íons cloreto.[34]

Segundo Mariano [2005], a resistência à corrosão de ligas FeCuNbSiB foi encontrada ser dependente da presença de Nb e estrutura da liga. Melhor resistência foi observada na presença de Nb e aumento de 3 a 5% de nióbio, devido à natureza protetora do filme óxido. [44,45]

Hamdy et. al [2006] pesquisou a resistência do aço inoxidável austenítico sem e com a presença de nióbio em solução NaCl. A resistência superficial do aço inoxidável austenítico sem adição de nióbio é $1,5 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$. [46]

Maior resistência e ausência de corrosão por pitting foi observado na liga com 1,24%Nb. A resistência foi de 3,4 após duas semanas de imersão em 3,5%NaCl. Este comportamento foi atribuído à formação de um óxido rico em Nb, observado por análise EDS.[46]

Com a adição de 1,24% Nb observou-se melhor distribuição da camada óxida e menor quantidade de defeitos.[46]

2.2.11 Aços e superligas para temperaturas elevadas e resistência ao calor

Aços Cr-Mo ligados com nióbio (2-13%Cr; 0.4-0.6%Mo; acima de 1.5%Nb) são amplamente utilizados em elevadas temperaturas e tensão e em meios corrosivos. Entre suas aplicações estão rotores de turbinas, discos e lâminas, caldeiras, aquecedores e tubulações utilizados na indústria de refino de petróleo e revestimentos.[34,36]

A influência da adição de nióbio em aços Cr-Mo está no significativo aumento no ponto crítico A_2 (temperatura de transformação de fase alfa – gama) e A_4 (temperatura de transformação de fase gama – delta). O nióbio forma carbeto estáveis assim que a matriz é esgotada de carbono. O resultado é aumento da plasticidade com um decréscimo na resistência. A dureza de aços Cr e Cr-Mo

contendo nióbio após prolongada saturação em temperaturas entre 400-750°C não muda significativamente após tratamento térmico a 900°C. Isto indica elevada estabilidade da estrutura e ausência fragilização por têmpera. Igualmente, a tendência desses aços à fragilização à têmpera é reduzida após endurecimento ou normalização. [34,36]

Outro benefício de adicionar nióbio aos aços Cr-Mo é o aumento da resistência à fratura, ou seja, redução de deformação plástica sob stress em elevadas temperaturas.[34,36]

Pesquisas extensivas e experiências industriais com superligas com adição de elementos de liga têm revelado as seguintes vantagens de ligas contendo nióbio comparado com superligas sem a adição de nióbio:

- 1- soldabilidade mais favorável, particularmente maior resistência a fratura próximo às juntas de solda durante a fusão e durante aquecimento subsequente de juntas soldadas;
- 2- Maior resistência à corrosão durante períodos longos de operação na presença de gás natural e produtos de combustão a diesel;
- 3- Habilidade para produzir produtos fundidos de alta qualidade devido à ausência de crostas na superfície;
- 4- Combinação econômica de resistência a elevadas temperaturas e plasticidade em longos períodos.[34,36]

Os níveis de Nióbio para obter ligas Cr-Ni e outros multicomponentes com máxima resistência a elevadas temperaturas a 700-800°C são apresentados na tabela 07.[34]

TABELA 07 - COMPOSIÇÃO LIGAS Cr-Ni COM ADIÇÃO DE NIÓBIO[34]

Teor de Cromo Wt%	Teor de Nióbio Wt%	Balanço
20	7.0 – 7.5	Níquel
20	6	5Mo 5W + Ni
15	5 – 6	8Mo 5W 1Al +Ni

A adição de nióbio às superligas de extra alta performance com elevado teor de alumínio, aumenta a resistência à corrosão na exposição ao gás natural e produtos de combustão a diesel quando requeridos serviços prolongados em elevadas temperaturas e stress. A profundidade as mudanças microestruturais observadas próximo à superfície quando ligas de nióbio são expostas em produtos de

combustão a gás, é marcadamente menor que em ligas sem a adição de nióbio.[34,36]

2.3. ASPERSÃO TÉRMICA

2.3.1 História

A AT desenvolveu-se, evolutivamente, a partir de 1910, tendo como seu precursor M.U. Schoop de Zurique, Suíça, que apresentou o primeiro sistema de metalização, nessa época foi desenvolvido um equipamento que empregava arames metálicos como matéria prima, com alimentação uniforme através de ar comprimido e fusão do metal por meio de chama a gás. Posteriores aperfeiçoamentos, este equipamento resultou nas atuais pistolas de metalização.

Com relação às suas aplicações, em 1920 foi utilizado Zinco na proteção contra a corrosão do aço carbono. Em 1940 foi desenvolvido outro tipo de pistola onde utilizou-se o calor gerado por um arco voltaico, entre as pontas dos dois arames para a fusão do metal do revestimento. Na década de 60 foi desenvolvido o processo de aplicação por arco plasma, e mais tarde, o processo de deposição de pós por detonação.[47]

Nos anos 80 foi desenvolvido o sistema a chama com pistola hipersônica, permitindo com isso transferir as partículas aspergidas com elevada velocidade. A partir da década de 90, o avanço da indústria de equipamentos e materiais para aspersão térmica permitiu otimização dos equipamentos para projeção com maior velocidade das partículas aspergidas, com utilização de gases de transporte sem contaminação ou oxidação das partículas após fusão. Hoje as velocidades das partículas projetadas do processo a chama de alta velocidade ultrapassa 5000 m/s.[47]

2.3.2 Processo de Aspersão Térmica

Basicamente a AT consiste de um grupo de processos por meio dos quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos. As principais características da AT, no que concerne ao

aspecto típico das camadas depositadas, são esquematicamente apresentadas na Figura 08.[1,9,48]

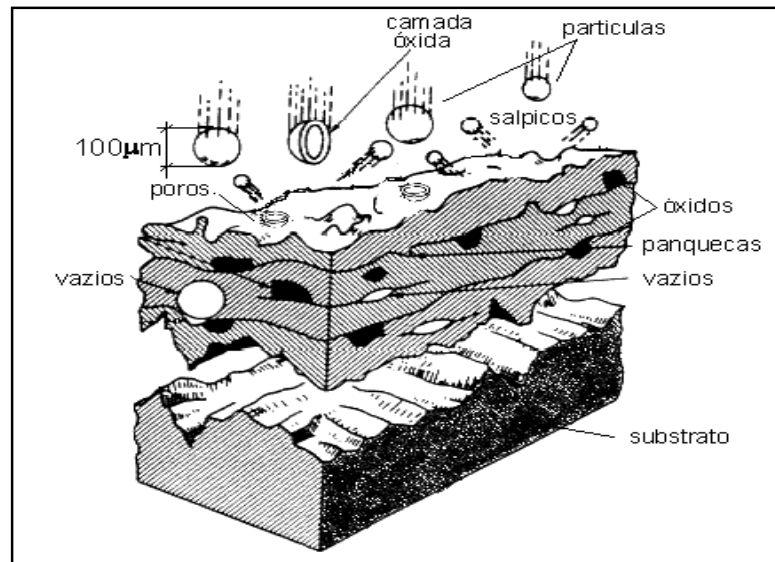


FIGURA 08 Características da formação da camada depositada por AT [48]

Nos processos de AT, os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou por plasma. Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semi-fundido. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem ao material base e na sequência sobre as partículas já existentes, originando-se assim uma camada de estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade. É usado para depositar uma variedade de camadas protetoras anti-corrosão, resistência ao desgaste e outras aplicações. Essas camadas são geralmente menores do que 1 mm de espessura.[1,48,49,50]

De acordo com esta definição, qualquer material que não se decomponha quando fundido pode ser utilizado como revestimento. Na prática, uma grande quantidade de materiais, incluindo a maioria dos metais e suas ligas, materiais cerâmicos, cermets, carbonatos, boretos e hidretos são depositados por aspersão térmica.

Geralmente nos processos de AT de uso industrial as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm e para obter uma aderência adequada ao substrato, este deve ter um grau de limpeza Sa3. Na AT a limpeza é obtida através do jateamento abrasivo, permitindo com isso obter no substrato limpeza e rugosidade que permitam o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto. O processo de AT por Arco Elétrico admite um grau de limpeza Sa2.5 da superfície sem prejudicar a aderência das partículas ao substrato no momento do impacto.[48,49]

Os processos de AT de maior utilização industrial são classificados em função dos métodos de geração da energia: energia elétrica ou combustão, conforme figura 09.

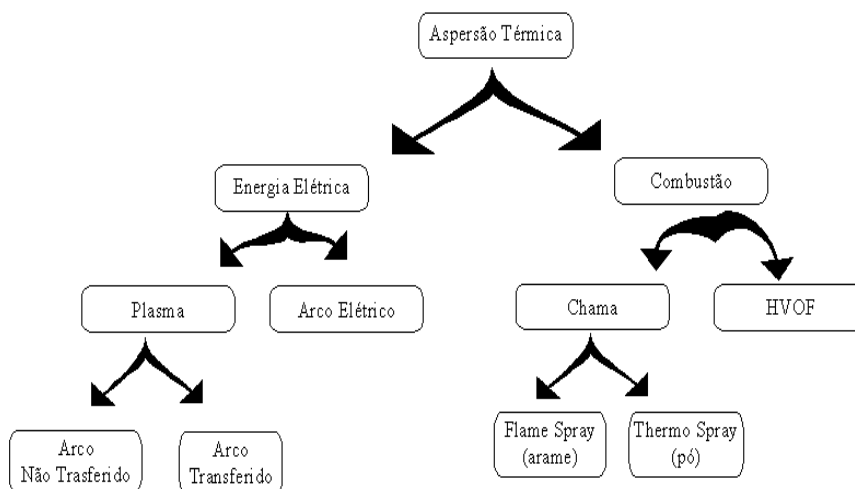


FIGURA 09 Classificação dos processos de aspersão térmica [9]

Aspersão térmica que utiliza a queima de combustível como forma de aquecimento pode ser utilizada com qualquer material que tem uma temperatura menor de 5000°F, desde que este não sublime, podendo ser metal ou liga, em forma de arame ou pó, cerâmica e polímeros na forma de pó. Arames são mecanicamente dirigidos à pistola através de roletes. O gás mais utilizado como combustível é o oxigênio/acetileno devido à alta temperatura da chama. Para realizar a atomização utiliza-se ar comprimido como propelente. O processo de combustão para material na forma de pó é similar, porém o transporte do pó é realizado por um gás de arraste. [1,9,48,49]

O processo de aspersão térmica por arco elétrico utiliza dois eletrodos consumíveis os quais são isolados um do outro. Com um potencial de 18 a 40 Volts

entre os eletrodos, inicia-se um arco elétrico que funde os eletrodos. O gás utilizado para a aspersão é ar comprimido.

Para o processo de aspersão térmica por plasma utiliza-se argônio ou nitrogênio como gás formador do plasma, sendo que este gás será o gás que irá agir como propelente. O pó é então injetado e posteriormente fundido e projetado a uma elevada velocidade. O resultado do recobrimento é uma estrutura de elevada adesão e baixa porosidade.

O processo HVOF (High Velocity Oxi Fuel) é eficiente e usa elevada energia cinética e uma fonte de calor controlado para produzir um recobrimento denso, de baixa porosidade e elevada adesão. A pistola do tipo HVOF é constituída de um bico que mistura o gás de combustão, uma câmara de combustão com ar refrigerado e um bico externo. O gás entra através de diversas aberturas coaxiais anulares. Um fluxo central de pó e o gás de transporte são recobertos por ar, combustível, oxigênio e ar remanescente do processo. O oxigênio e o combustível entram em combustão. A maior parte do ar deste processo é usada para resfriar a câmara de combustão. Os gases quentes da combustão saem com uma temperatura de 6000°F através de um bico convergente com uma velocidade de aproximadamente 1350 m/s.[1,9,48,51]

2.3.3 Processo de Aspersão Térmica a Chama

Processo que utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio-acetileno ou oxigênio-propano) para fundir o material de deposição. Os materiais para revestimentos podem utilizar-se sob a forma de pó ou arame (sólido e tubular) e ser metais e ligas metálicas, materiais cerâmicos e alguns plásticos.

Na Figura 10 são mostrados os componentes básicos de um equipamento de AT, que essencialmente segue o equipamento desenvolvido por Schoop: os cortes dos bicos das pistolas destacam-se as variantes com consumível na forma de pó ou arame. A mistura dos gases no bico da pistola produz a combustão, que permite apenas fundir o material e não é utilizada para transferir as partículas contra o substrato. Para isso se utiliza normalmente jato de ar comprimido que atomiza o metal fundido e o projeta até o substrato.[1,48,51]

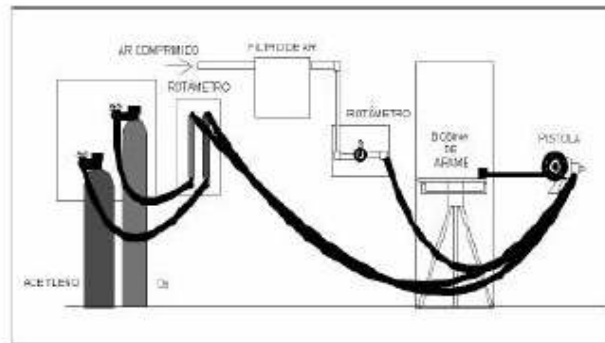


FIGURA 10 Processo de Aspersão Térmica a Chama [9]

Quando é utilizado material de aporte na forma de pó, este é alimentado para a pistola geralmente por gravidade, onde as partículas contêm mínima velocidade no momento do encontro com a chama que as funde, no instante, o jato de ar comprimido as projeta contra o substrato.[1,48,51]

Quando é utilizado arame, este é alimentado de forma contínua (concêntrica) até o bico de combustão por uma turbina movida geralmente a ar comprimido. As velocidades de transferência das partículas fundidas são maiores, permitindo ao ar comprimido transferi-las com maior velocidade (maior energia cinética) até o substrato. Esta energia é aumentada pelo ar comprimido de duas maneiras:

- distribuem os gases combustíveis ao redor do arame para uma fusão uniforme ;
- asseguram o tempo suficiente de permanência do arame na chama para uma fusão eficiente, mesmo utilizando-se velocidades do ar comprimido elevadas.

As principais variáveis que devem de ser reguladas no processo de Aspersão Térmica a Chama são pressão e fluxo de ar comprimido, utilizado para transferir as partículas da fonte de calor até o substrato e para fornecer à turbina a pressão suficiente para alimentar com arame o bico da pistola e, o fluxo de acetileno e oxigênio para formar e manter a chama (neutra) que permite a fusão do material. Neste processo as partículas oxidam, pelo oxigênio contido no ar, prejudicando a aderência. Pode-se, também, utilizar para o transporte das partículas gás inerte em lugar de ar comprimido para minimizar a oxidação.[1,48,51]

2.3.4. Formação de Óxidos

Um aspecto importante das camadas de metal termicamente aspergidas é a oxidação envolvida durante o processo. A oxidação de materiais aspergidos termicamente pode influenciar significativamente a composição de fase, a microestrutura, as propriedades e então a performance das camadas. Óxidos interiores da camada modificam as propriedades do material depositado se comparado com o material de base. Camadas de óxidos frágeis podem reduzir potencialmente a força e ductilidade do depósito. Em alguns casos, entretanto, óxidos metálicos aprimoram certas propriedades como resistência ao desgaste ou força sob carga compressiva e resistência à corrosão.[49,52]

Rodriguez, dividiu os processos de oxidação no processo a arco elétrico em quatro mecanismos, ou zonas de oxidação, como é mostrado na Figura 11.[49]

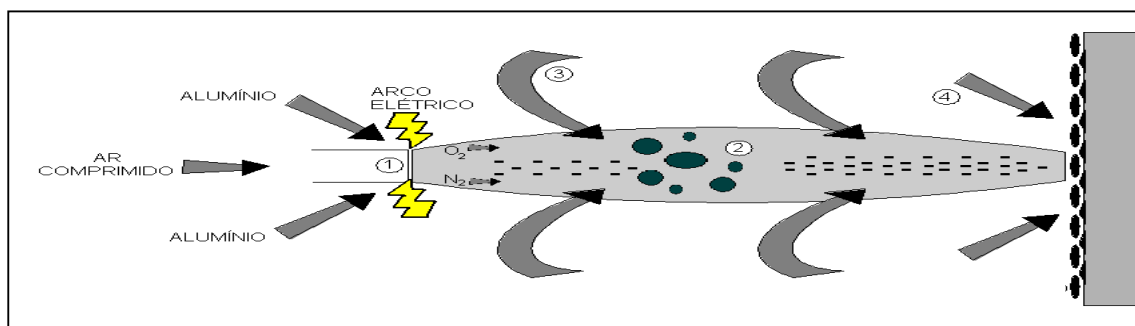


FIGURA 11 Esquema das fontes/zonas de oxidação. O mecanismo número 1 indica o fator de oxidação mais relevante no processo ASP.[49]

- Mecanismo 1 – fonte de calor (arco elétrico), partículas que têm o primeiro e mais relevante contato com ambiente oxidativo. Exclusivo para o processo ASP.
- Mecanismo 2 – considerando a oxidação entre a partícula e o gás de transporte (geralmente ar comprimido). Há a reação entre a partícula e oxigênio ou elementos oxidantes presentes nos gases expelidos pela pistola. Ambiente que envolve a zona de transferência.
- Mecanismo 3 – o ar do meio ambiente que envolve a zona de transferência das partículas devido ao fluxo turbulento dos gases.
- Mecanismo 4 - partículas e/ou camadas já ancoradas ao substrato e que ficam expostas ao ar do meio ambiente após o deslocamento da partícula.[49]

A oxidação pelos mecanismos 2 e 3 é considerada como sendo o tempo em que a partícula leva até atingir o substrato (~1 ms). Pelo mecanismo 4, o tempo para a oxidação é considerado em torno de 1 s.[49]

O ar, composto basicamente de oxigênio (O_2), hidrogênio (H_2) e nitrogênio (N_2), se dissocia no bico da pistola devido à alta temperatura do processo e, quando é utilizado como gás de transporte na forma de ar comprimido, gera a oxidação das partículas e a formação de compostos “contaminantes” e isso pode prejudicar a qualidade do revestimento. [49]

De um modo geral, consideram-se as propriedades do revestimento dos materiais aspergidos como sendo mais duros e mais resistentes ao desgaste do que as ligas moldadas ou feitas com o mesmo material. Isto é devido à presença dos óxidos finos e à uma combinação de endurecimento pelo resfriamento rápido das partículas aspergidas com o impacto sob o substrato. Resfriar-se de maneira rápida ajuda no endurecimento pela formação de formas metaestáveis e à formação de grãos finos dentro da partícula. [49,52,53]

2.3.5. Preparação da Superfície

Para garantir a aderência adequada dos revestimentos ao substrato deve-se ativar a superfície, permitindo que as partículas projetadas no momento do impacto fiquem totalmente aderidas e livres de impurezas residuais. Esta ativação da superfície consta de três etapas:

- Limpeza (tipo Sa2;Sa2,5;Sa3, obtida por processos químico, térmico ou mecânicos)
- Rugosidade da superfície (obtida pelos processos de jateamento abrasivo ou mecânicos)
- Preaquecimento (atingido por chama externa ou chama da própria pistola de aspersão).[1]

Limpeza

A tecnologia de Aspersão Térmica e, de forma especial, os mecanismos de aderência requerem o substrato limpo, isento, portanto de ferrugem, de crostas de óxido de ferro, de graxa, de óleo e de umidade. Os padrões de limpeza na Aspersão Térmica são alcançados através dos processos de jateamento abrasivo e com a

maioria dos abrasivos, porém o grau de aderência varia com o tipo de material utilizado. O uso de partículas abrasivas de materiais como granalha de aço, granalha de ferro, óxido de Al, entre outros, em um equipamento (jateamento por centrifugação ou por pressão) que as projetam até a superfície é um método mais eficiente de limpeza. [1]

Rugosidade da Superfície

A resistência mecânica de um revestimento efetuado por AT depende da aderência entre a camada e o substrato, bem como da coesão entre as partículas depositadas. É um requisito essencial para o bom desempenho do revestimento, pois não adianta ter uma camada com espessura ideal e livre de poros se a mesma não tem aderência suficiente.[1,48]

A análise da aderência do revestimento normalmente considera três mecanismos fundamentais. De acordo com a natureza das forças atuantes: ancoramento mecânico, químico-metalúrgico e físico. A aderência é uma combinação destes três mecanismos. No impacto das partículas aquecidas e aceleradas contra o substrato, essas se achatam numa forma lenticular, resfriam-se rapidamente e ancoram-se mecanicamente nas irregularidades da superfície.[9]

É usual, após a limpeza do substrato, trabalhá-la, o que pode ser realizado por jateamento abrasivo ou usinagem. Na Aspersão Térmica de peças de grande porte comumente se utiliza o jateamento para obter ao mesmo tempo limpeza e rugosidade. Superior aderência é atingida com abrasivos que, sem contaminar a superfície, proporcionam rugosidade adequada.

Aqueles que melhor se enquadram são os abrasivos a base de óxido de Al. A forma das partículas do abrasivo também tem influência primordial na aderência, isto é, o impacto de partículas com formas angulares acarreta o arrancamento de material da superfície jateada (facilita o lascamento do material do substrato), originando mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência do material depositado no substrato, elevando a energia superficial da base de ancoramento. Ao contrário, partículas esféricas tendem a aplainar a superfície.

Pré aquecimento

Outra atividade que deve fazer parte do processo de preparação de superfície para AT é o preaquecimento do substrato, o qual tem como objetivo proporcionar a

queima e volatilização de graxas, óleos e umidade retidos junto à superfície do metal. Este preaquecimento pode ser feito por uma chama redutora da própria pistola de aspersão térmica, por um equipamento independente ou ainda por indução quando o tamanho da peça for apropriado.

As temperaturas recomendadas para melhorar a limpeza do substrato estão na faixa de 90 °C até 150 °C. As temperaturas dependem ainda, quanto às tensões térmicas residuais, da natureza dos materiais da camada e do substrato e suas propriedades físicas (condutividade térmica, dilatação). Por outro lado, podem também ser um fator de influência sobre o desempenho esperado da camada, no que diz respeito à proteção contra a corrosão/oxidação.

O pré-aquecimento favorece a redução das tensões internas, que por sua vez influencia na aderência e coesão da camada. Quando as partículas se chocam com o substrato há um resfriamento muito rápido, acompanhado da contração do material depositado. O substrato por sua vez dilata-se (por estar frio) ao absorver a energia de impacto (cinética) contida nas partículas, além daquela transferida pela chama ou plasma da pistola de aspersão. Em função disso ocorrem tensões contrárias na interface substrato-camada, que podem ser reduzidas e melhor distribuídas através do preaquecimento. [1,48,51]

3 METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS

Para se atingir o objetivo determinado foram preparadas amostras de aço Carbono AISI 1020, as quais foram revestidas com Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) e Nióbio metálico pelo processo de Aspersão Térmica a Chama Oxiacetilênica. A pistola utilizada foi do tipo 6P-II da marca Sulzer Metco. A figura 12 apresenta a pistola utilizada na preparação das amostras.



FIGURA 12 Pistola de Aspersão Térmica a Chama com sistema de alimentação de pó

O processo de revestimento das amostras envolveu as seguintes etapas:

3.1 Preparação do Substrato

Para obtenção da limpeza e rugosidade superficial necessária para a aderência do Nióbio metálico e do Pentóxido de Nióbio ao substrato foi selecionado o jateamento abrasivo com óxido de Al branco (granulometria 30 / Alundum 38 A), com pressão de 100 psi e distância 100 mm em câmara de jateamento CMV. O grau de limpeza Sa3 foi obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RMN - 0170. Afim de observar-se a influência do pré aquecimento no comportamento dos revestimentos, algumas amostras não foram pré aquecidas. Para o preaquecimento do substrato foi considerada a norma AWS C2.18/93, que recomenda utilizar uma temperatura de 120 °C para garantir melhor

ancoramento das partículas. Quando as partículas se chocam com o substrato há um resfriamento rápido, acompanhado da contração do material depositado e dilatação do substrato ao absorver a energia de impacto. As tensões contrárias substrato-camada são reduzidas e melhor distribuídas com o pré aquecimento. A temperatura de 120°C foi obtida com a utilização dos gases de combustão (oxigênio-acetileno) da pistola de aspersão.

A câmara onde as amostras foram preparadas e a cabine onde foi realizado o pré-aquecimento e a deposição do revestimento são apresentadas na figura 13.



FIGURA 13 Câmara de jateamento e cabine de Aspersão

3.2 Revestimento das Amostras

Após a preparação das amostras realizou-se a deposição do Nióbio Metálico e do Pentóxido de Nióbio. Esses materiais foram doados pela CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (Araxá – MG). Pelo processo de peneiramento automático realizado com equipamento CT-025 da marca Vibrotech, separou-se o pó de granulometria entre 250 – 325 Mesh Tyler (0,063 - 0,045 mm). Essa faixa granulométrica foi escolhida, pois a utilização de pós de menor granulometria entupiu o sistema de alimentação do equipamento, e pós com faixa granulométrica maior não passaram por tal sistema.

Os parâmetros utilizados na obtenção dos revestimentos estão apresentados na tabela 08.

TABELA 08 - PARÂMETROS DE ASPERSÃO TÉRMICA

Parâmetros	Valores
Pré-aquecimento	120°C
Fluxo de Oxigênio	45m ³ pés/h
Fluxo de Acetileno	55m ³ pés/h
Fluxo de Nitrogênio	10m ³ pés/h
Taxa de alimentação	20g/min
Número de passes	2
Distância	150mm

As amostras revestidas foram divididas para realização dos ensaios de caracterização conforme mostra a tabela 09.

TABELA 09 – DIVISÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS

REVESTIMENTO	PRE AQUECIMENTO	ENSAIO
Nb	---	Avaliação do pré aquecimento
Nb ₂ O ₅	---	Avaliação do pré aquecimento
Nb	120°	Teste de aderência
Nb ₂ O ₅	120°	Teste de aderência
Nb ₂ O ₅	120°	Tratamento Térmico 300°C, MEV, EDS
Nb ₂ O ₅	120°	Tratamento Térmico 400°C, MEV, EDS
Nb ₂ O ₅	120°	Tratamento Térmico 900°C, MEV, EDS
Nb	120°	MEV, EDS, raios-x
Nb ₂ O ₅	120°	MEV, EDS, raios-x
Nb	120°	Câmara de Névoa Salina
Nb ₂ O ₅	120°	Câmara de Névoa Salina

3.3 Teste de aderência por dobramento

Foram realizados teste de dobramento para avaliação da aderência dos revestimentos. Este ensaio fornece uma avaliação qualitativa da ductilidade com a apresentação ou não de trincas na superfície da camada. O ensaio foi realizado em amostras revestidas com Nióbio metálico e em amostras revestidas com pentóxido de nióbio. Foi realizado com corpos de prova de dimensões 1,25x50x75 mm, velocidade de avanço de 1,25x10⁻³m/s, diâmetro de cutelo de 13mm, diâmetro de apoios de 32mm, distância entre apoios de 22mm e ângulo de dobramento de 180°.

O ensaio utilizou equipamento montado no Laboratório de Aspersão térmica da UFPR seguindo as recomendações da norma MIL 2138 A e PETROBRAS N-2568. A figura 14 ilustra o sistema utilizado para tal procedimento.



FIGURA 14 Equipamento de ensaio de dobramento

3.4 Tratamento Térmico

Com o objetivo de avaliar a integridade dos revestimentos em temperaturas elevadas realizou-se tratamento térmico nas amostras revestidas com Pentóxido de Nióbio. Nove dos corpos de prova confeccionados foram submetidos a tratamento térmico de 300, 400 e 900°C, sendo encaminhadas três amostras para cada temperatura, em forno durante doze horas, com resfriamento ao forno. As temperaturas de 300 e 400°C foram utilizadas por ser a faixa de temperatura onde os ácidos naftênicos e compostos sulfurosos têm sua ação nociva máxima. A temperatura de 900°C foi escolhida por ser a temperatura média utilizada em algumas etapas onde há aquecimento de equipamentos no processo de refino de petróleo.

3.5 Caracterização dos Corpos de Prova

Foram analisados os pós de nióbio metálico e de pentóxido de nióbio, os respectivos revestimentos sem tratamento térmico e os revestimentos de pentóxido de nióbio após tratamento térmico.

Os corpos de prova utilizados na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foram apenas seccionados para obtenção de amostras com tamanho adequado. Não foi realizado lixamento ou polimento. As superfícies observadas não foram atacadas quimicamente e as imagens foram produzidas por elétrons secundários e também por retroespalhados. As análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30.

O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons na amostra promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE – *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado.

A análise química das superfícies estudadas foi obtida por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), que possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. Dentre as vantagens do sistema EDS, destacam-se os perfis e mapas químicos. O perfil químico determina a variação da composição da amostra ao longo de uma linha preestabelecida.

A microscopia ótica foi utilizada para observação da secção transversal do revestimento e para verificação da sua espessura. Para análise microscópica fez-se embutimento a quente, lixamento com lixas d'água de granulometria 200, 400, 600, 1200mesh, polimento com solução de alumina 0,5 μm e ataque químico com solução de 80mL de HCl, 30mL de HF e 15mL de HNO_3 .

Também foram empregadas técnicas de difração de raios-X para identificação das fases presentes nos pós e nos seus respectivos revestimentos. As análises por EDS foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento. As análises de difração de raios-X

foram realizadas no Laboratório de Óptica e raios-X, no departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

3.6 Avaliação da Resistência à Corrosão em Câmara de Névoa Salina

Para verificar a resistência à corrosão dos corpos de prova revestidos com Nióbio Metálico e Pentóxido de Nióbio, em atmosfera marinha simulado, foi realizado ensaio em câmara de Névoa Salina (*Salt Spray*).

O ensaio de névoa salina ou *salt spray test* é um ensaio comparativo muito importante na área de corrosão. Para execução do teste é necessária uma câmara a qual simula um ambiente marinho severo, com concentração de sal e temperatura controlados. Tal câmara denomina-se Câmara de Névoa Salina (CNS) e é padronizada por normas nacional (ABNT – NBR 8094) e internacional (ASTM B117 e DIN50.021).

A câmara utilizada no ensaio foi uma câmara de corrosão cíclica Q-FOG, modelo Q-FOG-CCT600, Q-PANEL. Suas dimensões internas são: largura=1090mm; comprimento=655mm e altura=457mm

A figura 15 apresenta a câmara utilizada no ensaio.



FIGURA 15 Câmara de névoa salina Q-FOG

Os ensaios foram realizados no laboratório de Análise de Corrosão do LACTEC- Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento.

O ensaio foi realizado em três corpos-de-prova (protegendo as bordas com parafina), com base na norma NBR 8094, em câmara de névoa salina Q-FOG, obedecendo às seguintes condições:

- Solução salina: cloreto de sódio (NaCl) em água deionizada a 5% (50 g/L);
- pH da solução entre 6,5 e 7,2;
- Fluxo de névoa com média de 1-2 mL/hora;
- Temperatura 35 ± 2 °C;
- Período de exposição total: 500 horas.

Os corpos-de-prova foram avaliados visualmente quanto à presença de corrosão e através de microscopia eletrônica de varredura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da influência do pré aquecimento

As amostras revestidas sem realização do pré aquecimento do substrato não apresentaram resistência mecânica. Todos os revestimentos descolaram do substrato durante o resfriamento, mostrando a importância desta etapa de preparação do substrato para garantir melhor ancoramento das partículas depositadas. A Figura 16 apresenta uma das amostras revestidas sem a realização do pré aquecimento.



FIGURA 16 Amostra de Nb_2O_5

4.2 Teste de dobramento

As amostras submetidas ao teste de dobramento mostram que os revestimentos obtidos apresentaram boa aderência. A amostra de nióbio metálico não apresentou trincas a olho nu. As amostras de pentóxido de nióbio apresentaram delaminação nas periferias dos corpos de prova, por serem regiões de maior energia, porém sem grande criticidade. Esses resultados comprovam que os parâmetros utilizados na deposição dos pós de Nióbio metálico e de Pentóxido de Nióbio são adequados para obtenção de revestimento por aspersão. As amostras de nióbio metálico e de pentóxido de nióbio submetidas a este ensaio são apresentadas nas Figuras 17 e 18 respectivamente.



FIGURA 17 Amostra de Nióbio metálico



FIGURA 18 Amostra de pentóxido de nióbio

4.3 Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As amostras, naturalmente condutoras, foram observadas diretamente ao microscópio eletrônico de varredura. O material que constitui o revestimento foi analisado antes e depois de sua aplicação com objetivo de verificar a presença ou ausência de mudança de composição química após aplicação com chama oxiacetilênica e a morfologia adquirida através do processo. Através da análise por microscopia ótica foi possível analisar o revestimento através da sua secção transversal e determinar a sua espessura. A seguir são apresentados os resultados obtidos.

4.3.1 Pós de Nióbio Metálico e Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

Nióbio Metálico

As análises de MEV e EDS das amostras do pó de Nióbio metálico são apresentadas nas Figuras 19 e 20.

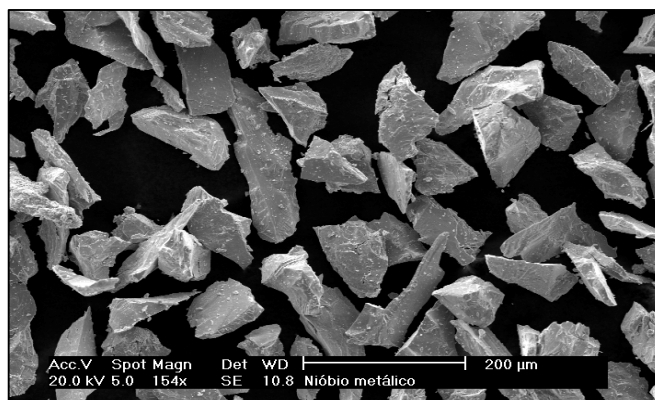


FIGURA 19 Pó de Nióbio metálico. Aumento 154x

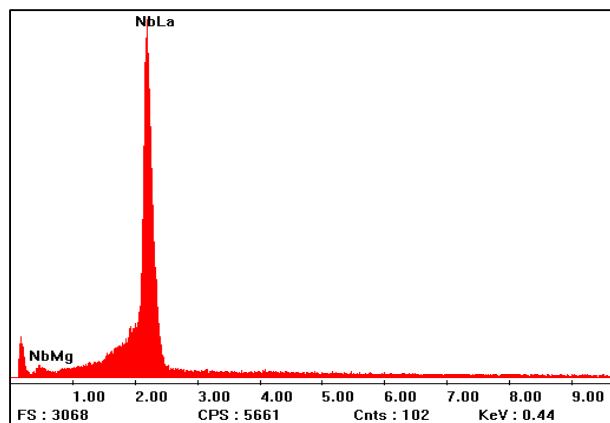


FIGURA 20 EDS do pó de nióbio metálico

Observando a imagem obtida pode-se verificar que o pó de Nióbio Metálico utilizado apresenta superfície irregular com aparência de “lascas” sem porosidade.

Quanto ao resultado do EDS, verificou-se que o pó apresenta em sua composição apenas Nióbio. Através do método de quantificação realizado com o EDS pôde-se verificar a presença de 100% em peso de Nióbio.

Pentóxido de Nióbio

As análises de MEV e EDS das amostras do pó de Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) são apresentadas nas Figuras 21 e 22 respectivamente.

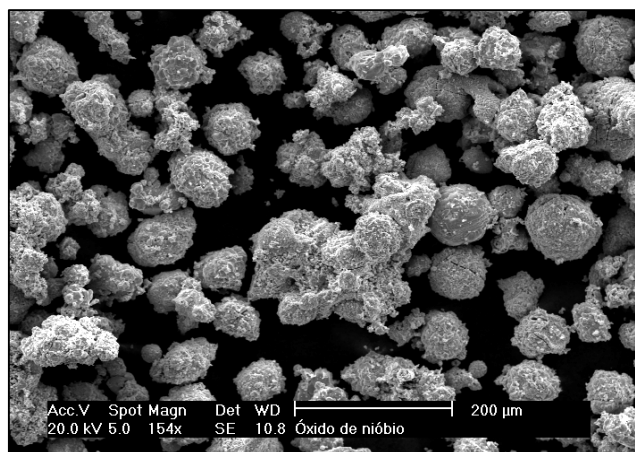


FIGURA 21 Pó de Nb_2O_5 . Aumento 154x

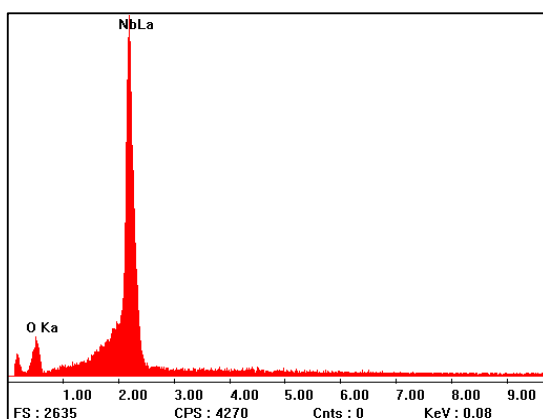


FIGURA 22 EDS do Pó de Nb_2O_5 .

Observa-se que o pó de Pentóxido de Nióbio é formado por partículas esféricas com superfície porosa. Esta morfologia é mais favorável para obtenção de revestimentos de boa qualidade depositados por aspersão térmica a chama devido à maior área superficial total exposta ao calor da chama produzida durante o processo.

O resultado de EDS mostra a presença apenas de Nióbio e Oxigênio. Através do método de quantificação realizado com o EDS pode-se verificar que há 64,065% em peso de Nióbio e 35,935% em peso de Oxigênio, confirmando especificação do produto.

4.3.2 Revestimento de Nióbio Metálico

As figuras 23, 24, 25 e 26 mostram a superfície da amostra de aço Carbono revestida com Nióbio Metálico. Observa-se que houve a formação da estrutura típica de um revestimento aspergido termicamente, com a presença de camadas de lamelas, salpicos, poucos poros, vazios e elevada rugosidade. Caracteriza-se como vazios espaços entre as lamelas que formam estruturas semelhantes a “túneis”. Poros são pequenas erupções que ocorrem nas lamelas, causadas pela presença de gás entre duas lamelas. Salpicos são partículas que se resfriaram antes de chegar à superfície que não adquire formato lamelar. A presença de vazios não é necessariamente prejudicial ao revestimento, pois a sua estrutura em camadas ajuda que esses vazios e poros presentes não cheguem à superfície a ser protegida.

A espessura do revestimento obtido foi de 325 μ m, medida obtida através da análise por microscopia ótica. A Figura 23 apresenta o corte transversal do revestimento com aumento de 200 vezes, onde é possível observar a estrutura de lamelas.

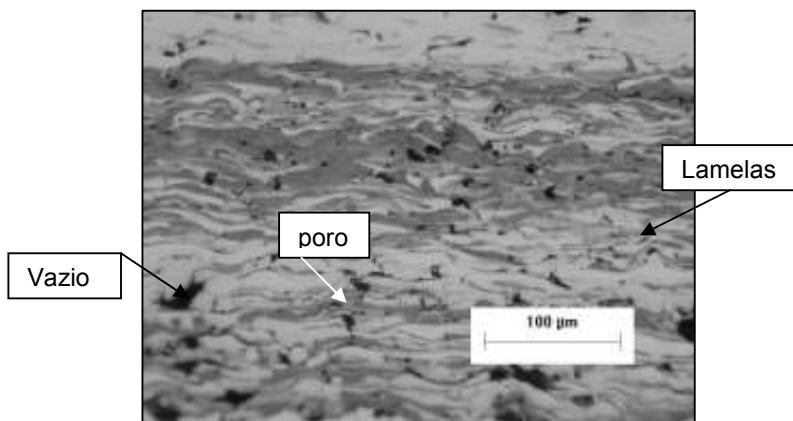


FIGURA 23 MO revestimento de Nb metálico

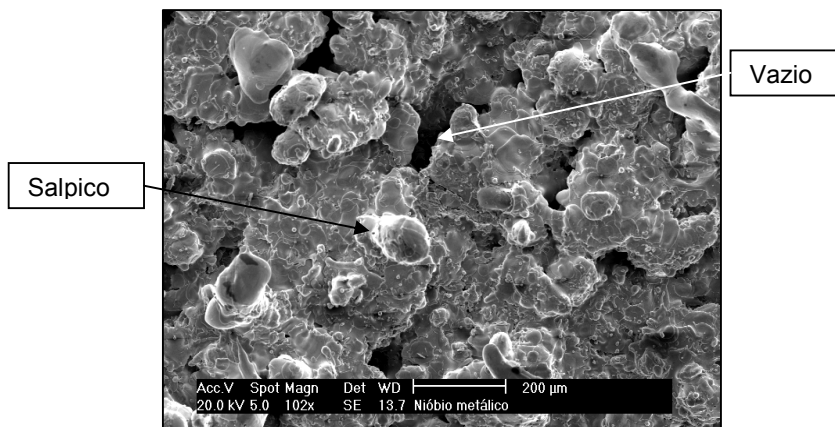


FIGURA 24 MEV Revestimento de Nb metálico.

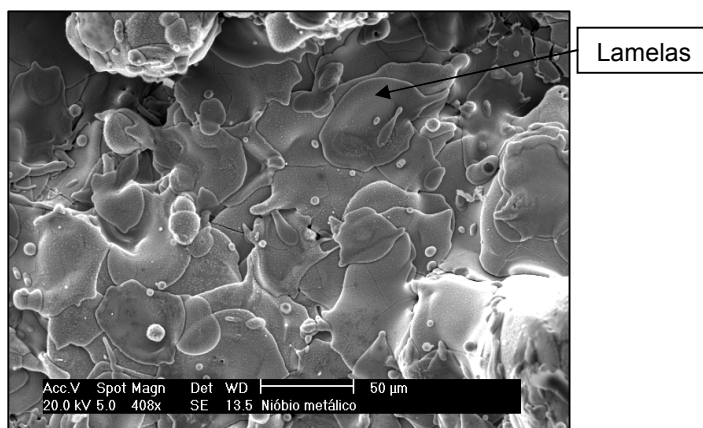


FIGURA 25 MEV Revestimento de Nb metálico.

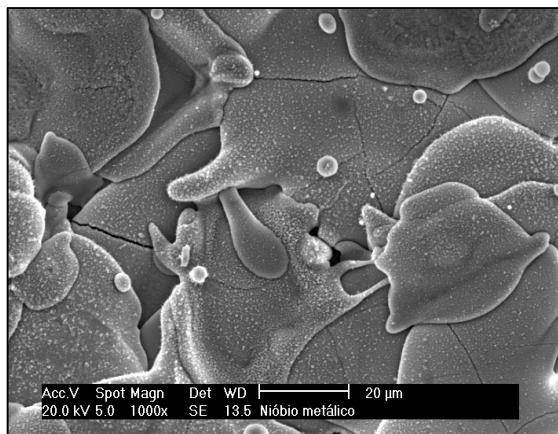


FIGURA 26 MEV Revestimento de Nb metálico.

Em relação à análise da composição da superfície revestida, o EDS, apresentado na Figura 27, revelou a presença 32,77% em peso de oxigênio. Este fato deve-se aos mecanismos (zonas) de oxidação inerentes ao processo de aspersão térmica. Por não ter sido usado ar comprimido como gás de arraste e sim o Nitrogênio, a presença dos óxidos está relacionado com o ambiente ao redor da zona de transferência e à presença de no momento após a deposição. Verificou-se que não houve difusão de ferro ou carbono do substrato ou contaminação por impurezas.

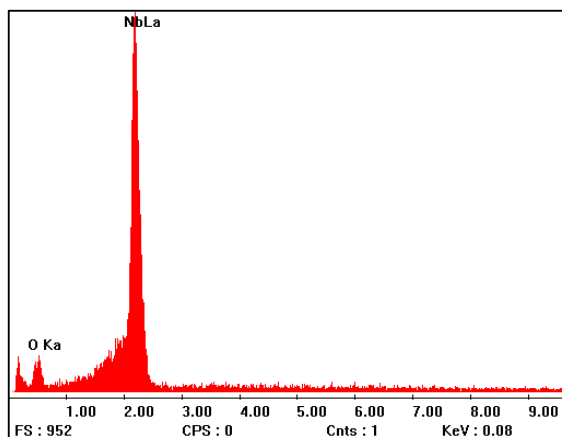


FIGURA 27 EDS do revestimento de Nb metálico

4.3.3 Revestimento de Nb_2O_5

A superfície obtida após a aspersão de Pentóxido de Nióbio é apresentada nas Figuras 28, 29, 30 e 31.

Obteve-se um revestimento com espessura de $170\mu\text{m}$. Este valor foi obtido através da análise de imagem obtida por microscopia ótica. O revestimento de pentóxido de nióbio, analisado por microscopia ótica com aumento de 100x pode ser observado na Figura 28.

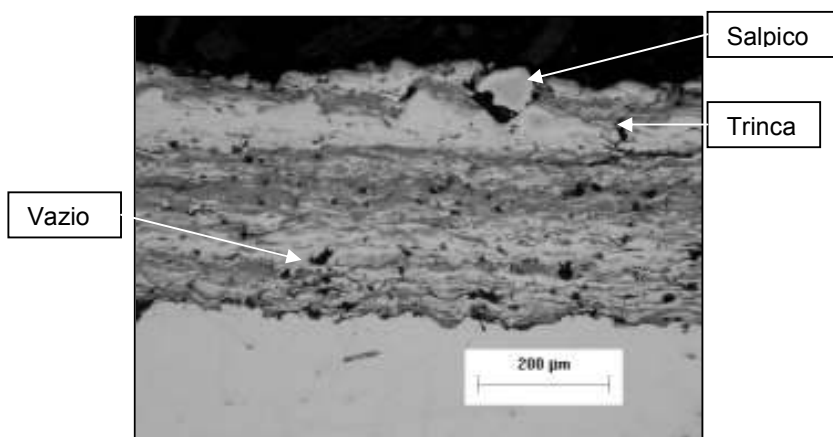


FIGURA 28 MO revestimento de Nb_2O_5

Observa-se que a superfície formada difere da superfície obtida com Nióbio Metálico. O revestimento formado apresentou lamelas menores e mais compactas, com presença de poros e de vazios. A presença desses poros não garante que a amostra seja atacada, em ambiente aquosos, pois a estrutura em camadas ajuda que estas imperfeições não atinjam o substrato. Com aumento de 400x (figura 31) é possível identificar todos os componentes de um revestimento aspergido.

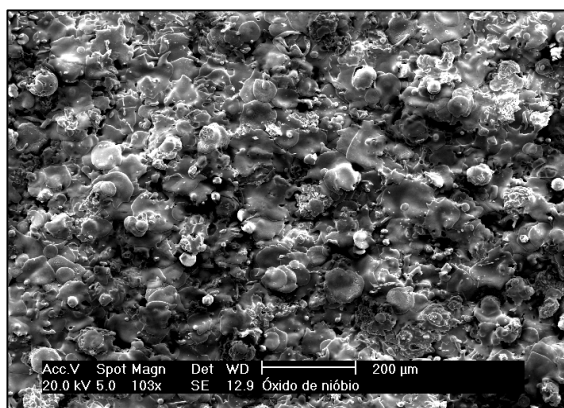


FIGURA 29 MEV revestimento de Nb_2O_5 .

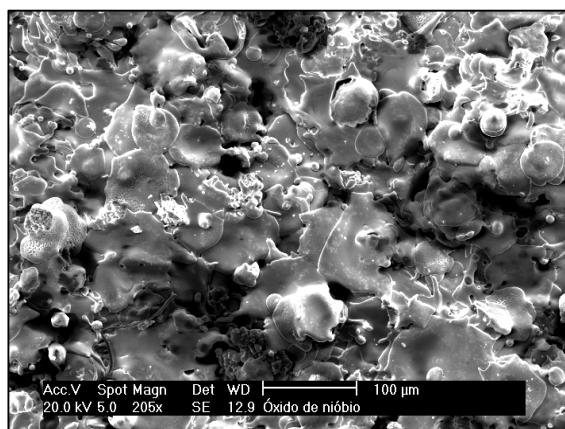


FIGURA 30 MEV revestimento de Nb₂O₅.

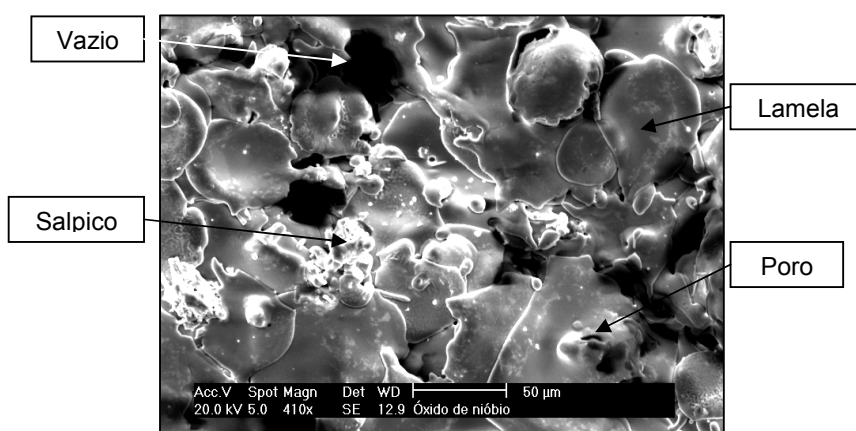


FIGURA 31. MEV revestimento de Nb₂O₅.

Através do resultado de EDS, apresentado na figura 32, confirmou-se que não houve contaminação com outros elementos ou difusão de ferro ou carbono do substrato. Constatou-se a presença de 64,88% em peso de Nióbio e 35,12% em peso de Oxigênio, valores semelhantes aos obtidos com o pó “in natura”.

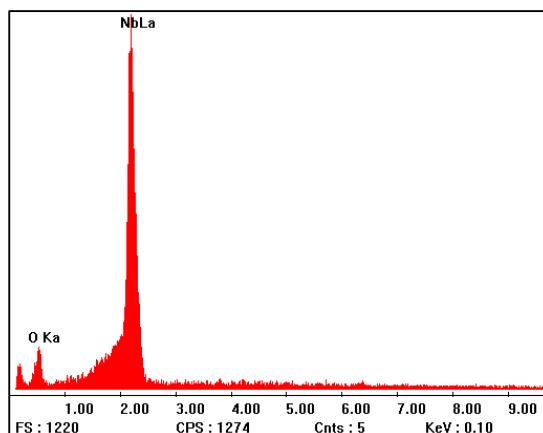


FIGURA 32 EDS do revestimento de Nb₂O₅.

4.3.4 Revestimentos de Nb_2O_5 após Tratamento Térmico

Após o tratamento térmico, as amostras revestidas com Pentóxido de Níbio apresentaram as seguintes microestruturas.

300°C

As amostras submetidas ao tratamento térmico de 300°C mantiveram a integridade de seus revestimentos. Estes não se descolaram do substrato e não houve perda de revestimento. Através da análise por MEV, apresentada na figura 33, observa-se que o revestimento permaneceu intacto e através da análise por EDS, apresentada na figura 34, observa-se que a temperatura utilizada não foi suficiente para a ocorrência de difusão do substrato para o revestimento e vice versa. Os teores de níbio e oxigênio encontrados foram de 60,24 e 39,76% em peso respectivamente.

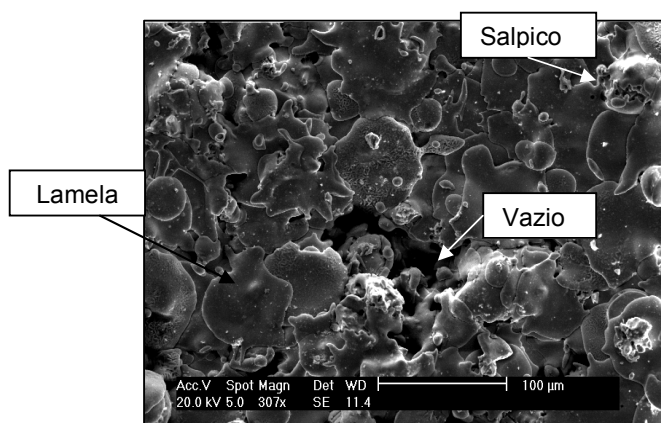


FIGURA 33 MEV Nb_2O_5 após TT 300°C

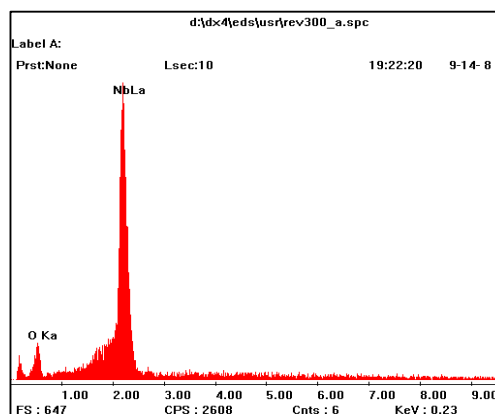


FIGURA 34 EDS Nb_2O_5 após TT 300°C

400°C

Nas amostras submetidas a 400°C, observou-se que o revestimento permaneceu intacto, com todos os componentes do revestimento apresentados no revestimento sem tratamento térmico, porém através do EDS observou-se a presença de uma pequena quantidade de ferro. Isto está relacionado ao fato da análise ter sido realizada em uma região com vazios e poros, facilitando a identificação de ferro, pois tal temperatura não é suficiente para promover difusão. Foram encontrados teores de 38,27% em peso de oxigênio, 59,93% de níbio e

1,8% em peso de ferro. A microestrutura do revestimento após tratamento térmico é apresentado na figura 35 e o EDS é apresentado na figura 36.

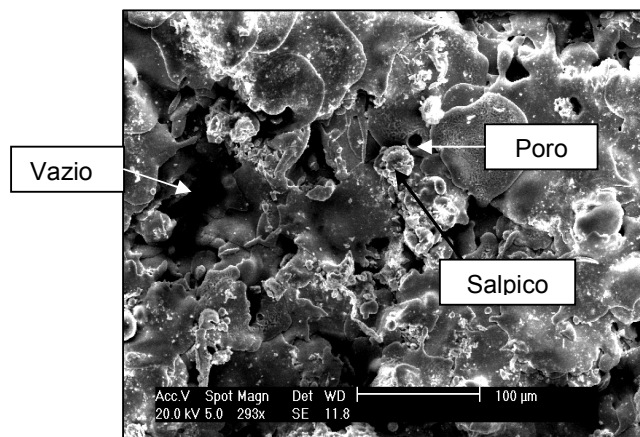


FIGURA 35 MEV Nb₂O₅ após TT 400°C

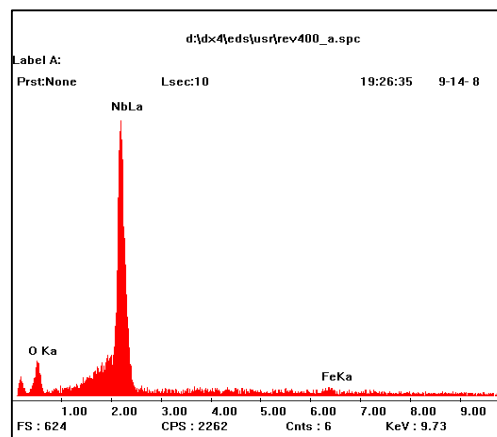


FIGURA 36 EDS Nb₂O₅ após TT 400°C

900°C

Nas amostras que permaneceram sob aquecimento por doze horas não houve deslocamento do revestimento, porém houve formação de grande quantidade de trincas. A estrutura obtida após aquecimento, com aumento de 75x é apresentada na figura 37. A análise por EDS da região, apresentado na figura 38 detectou a presença de ferro, devido às trincas presentes no revestimento. Realizando uma análise pontual, observa-se que não houve difusão de ferro no revestimento. O EDS pontual é apresentado na figura 39.

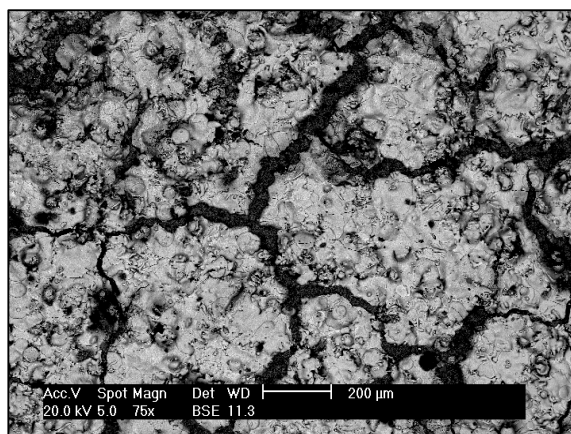


FIGURA 37 Revestimento de Nb₂O₅ após TT 12h

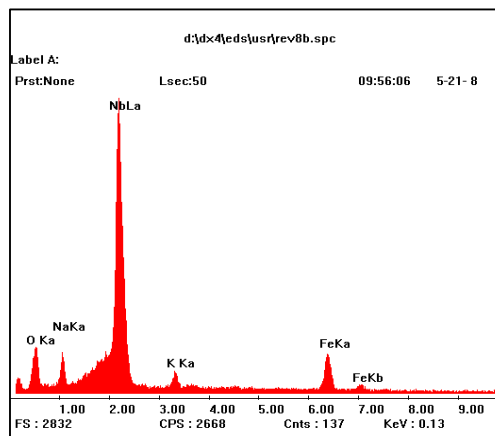


FIGURA 38 EDS do revestimento após TT 12h

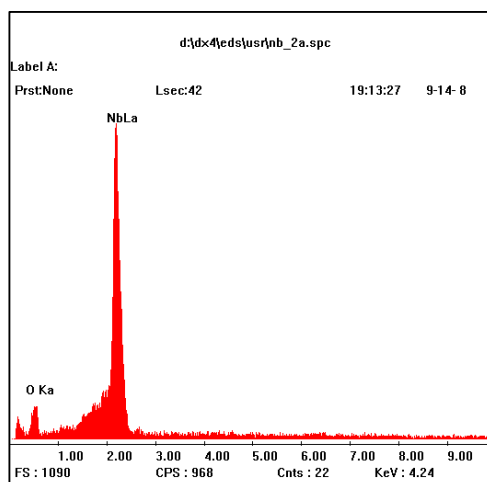


FIGURA 39 EDS pontual do revestimento após TT 12h

4.4 Difração de raios-X

Foram empregadas técnicas de difração de raios-X para identificação das fases presentes nos pós de nióbio metálico e pentóxido de nióbio e nos seus respectivos revestimentos.

O objetivo da análise dos pós e dos revestimentos foi verificar a formação de fases no processo de obtenção de revestimentos por Aspersão Térmica. Os resultados obtidos são apresentados nos difratogramas a seguir.

4.4.1 Pós Utilizados

Nióbio Metálico

Os picos presentes no difratograma do pó de Nióbio metálico apresentado na figura 40 confirmam a presença de pó de Nióbio de acordo com a ficha 35-0789, que referencia o elemento Nióbio, onde os principais picos são encontrados em valores de 2θ iguais a 38,47; 55,54 e 69,58. Esses dados estão em concordância com análises realizadas por Silva Junior *et al* [2004]. Não foi detectado a presença de elementos não pertencentes à composição química do material

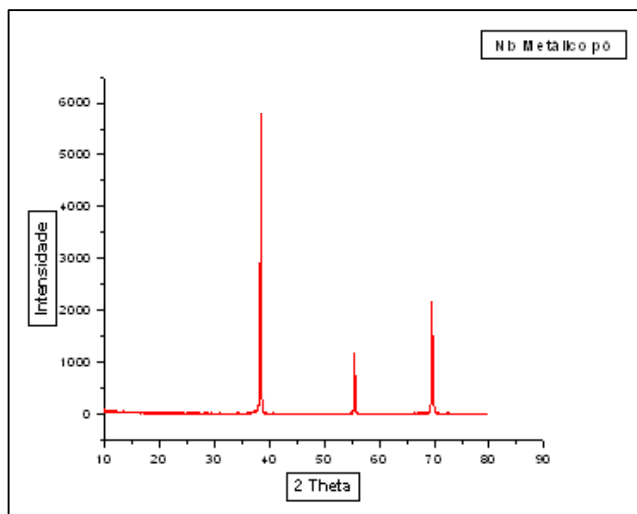


FIGURA 40 Difratoograma do pó de Níobio metálico

Pentóxido de Níobio

Os picos apresentados no difratograma da figura 41 revelaram presença de pentóxido de níobio, em concordância com as fichas:

- 19-0862, cujos picos mais intensos estão nos valores de 2θ iguais a 23.72, 24.8, 47.58, 54.34;
- 30-0872, cujos picos mais intensos são para valores de 2θ iguais a 23.70, 24.92 e 47.56;
- 32-0711, cujos picos mais intensos são para valores de 2θ iguais a 23.72, 24.94, 32.08, 43.95, 47.60, 54.62 e 67.36.

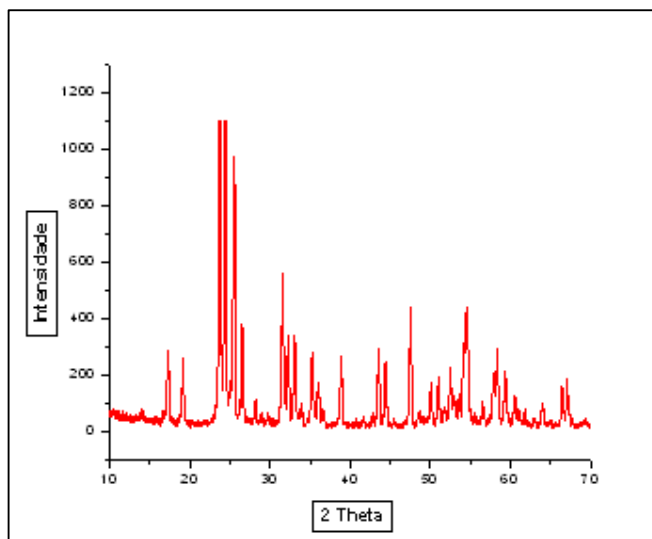


FIGURA 41 Difratoograma do pó de Nb_2O_5

4.4.2 Revestimento de Nióbio Metálico

Após realização do processo de aspersão térmica, o ensaio de difração de raios-x, apresentado na figura 42, detectou a presença de óxido de nióbio de acordo com a ficha de número 42-1125, nióbio metálico através da comparação com a ficha 35-0789 e composto de ferro, cobre e silício ($\text{Cu}_{2.7}\text{Fe}_{6.3}\text{Si}$) com a ficha 47-1434. A presença dos óxidos comprova a ação da atmosfera oxidante formada durante o processo de aspersão. Através da análise do difratômetro observou-se a presença de elementos que não faziam parte da composição do pó. Esta formação deve-se à presença de impurezas presentes no sistema de alimentação de pó e na pistola de aspersão, já que são realizadas pesquisas com diversos materiais utilizando-se o mesmo equipamento, havendo a possibilidade de contaminação de materiais. Tais elementos não foram detectados pelo EDS, o que mostra estar presente em pequena quantidade.

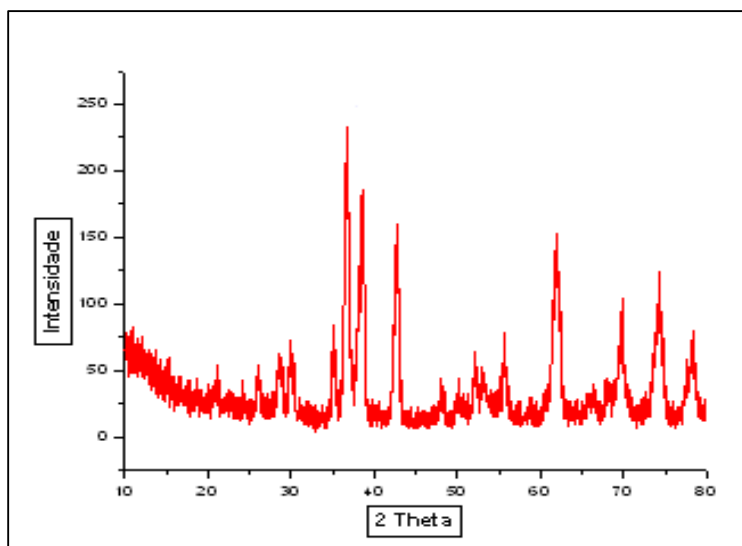


FIGURA 42 Difratoograma do revestimento de Nióbio Metálico

4.4.3 Revestimento de Nb_2O_5

Após realização do processo de Aspersão térmica com Pentóxido de Nióbio, o ensaio de difração de raios-x identificou a presença de pentóxido de Nióbio e de nitrogênio. As fichas analisadas foram 28-0317(Nb_2O_5); 23-1312(Nb_2O_5) e 23-0455 (N_2); A presença de nitrogênio deve-se ao fato de ter-se utilizado tal gás para

transporte do pó. Esta análise comprova a estabilidade do pentóxido de nióbio durante o processo de aspersão. O difratograma é apresentado na figura 43.

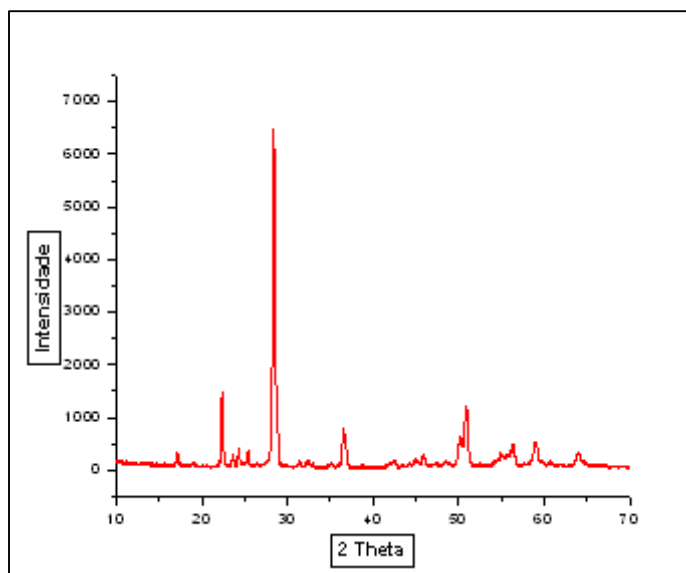


FIGURA 43 Difratograma do revestimento de Nb_2O_5

4.5 Avaliação da Resistência à Corrosão

As amostras de Nióbio metálico de pentóxido de Nióbio apresentaram comportamento distinto durante o ensaio em câmara de névoa salina. A amostra revestida com Nióbio metálico não apresentou corrosão branca ou vermelha, com grau de enferrujamento 10, segundo norma utilizada, mostrando a eficiência do Nióbio como barreira protetora em atmosfera salina. As figuras 44 e 45 apresentam as superfícies antes e depois do ensaio.



FIGURA 44 Revestimento de Nb metálico antes do ensaio



FIGURA 45 Revestimento de Nb metálico após do ensaio

Na análise realizada por MEV observa-se que a estrutura do revestimento permaneceu inalterada, conforme mostra a figura 46. O EDS, apresentado na figura 47 mostra que a composição do revestimento não foi afetada pelo ambiente salino. A composição permaneceu com a presença de nióbio e oxigênio.

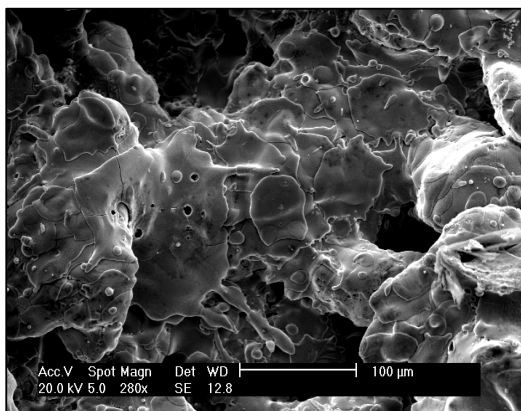


FIGURA 46 MEV revestimento de Nb metálico após do ensaio

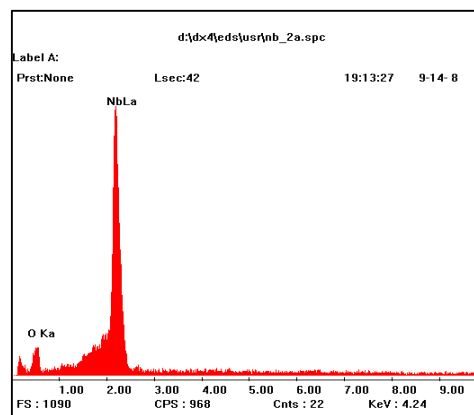


FIGURA 47 EDS revestimento de Nb metálico após do ensaio

As amostras revestidas com pentóxido de nióbio apresentaram corrosão vermelha após 500 horas de exposição à névoa salina, com grau de enferrujamento 0 (mais de 50% da superfície oxidada).

Observando-se as superfícies na condição oxidada, pode-se dizer que o revestimento apresentou resistência á corrosão razoável considerando o ambiente agressivo e o tempo prolongado de exposição. O revestimento não foi totalmente afetado por corrosão. Observa-se que há regiões que não sofreram oxidação. As figuras 48 e 49 apresentam os corpos de prova antes e depois do ensaio, respectivamente.



FIGURA 48 Revestimento de Nb₂O₅ antes do ensaio



FIGURA 49 Revestimento de Nb₂O₅ após ensaio

Análise por EDS do produto de corrosão mostrou que o nióbio foi consumido, detectando-se presença de ferro, oxigênio e cloro (66; 33 e 1% em peso respectivamente), conforme mostra a figura 50.

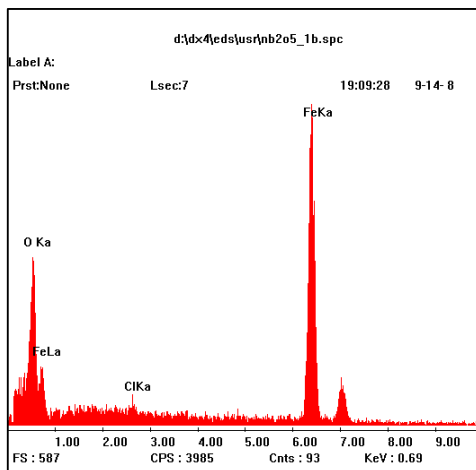


FIGURA 50 EDS revestimento de Nb_2O_5 após ensaio

Após a limpeza das superfícies das amostras submetidas ao ensaio de corrosão em câmara de névoa salina verificou-se que o início da corrosão ocorreu em uma falha do revestimento, possivelmente uma trinca, ou pela pequena espessura do revestimento e que a região afetada pela corrosão foi proporcionada pela posição em que as amostras foram colocadas para ensaio.

A resistência inferior à esperada pode ser melhorada a partir da otimização dos parâmetros de aspersão, já que, segundo a literatura, óxidos de nióbio são resistentes ao ataque de soluções salinas [29].

As figuras 51 e 52 apresentam a superfície da amostra revestida com pentóxido de nióbio após a limpeza do produto de corrosão e de uma amostra de aço carbono respectivamente.



FIGURA 51 Amostra revestida com Nb₂O₅



FIGURA 52 Amostra de aço Carbono

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e discussões apresentadas, pode-se concluir que é possível a obtenção de revestimentos de Nióbio Metálico e de Pentóxido de Nióbio através do processo de Aspersão Térmica a chama utilizando pistola do tipo 6P-II da marca Sulzer Metco, com as características próprias de revestimentos depositados por AT.

O processo não influenciou na composição dos pós utilizados.

A avaliação da microestrutura permite afirmar que as camadas do revestimento são coesas e homogêneas com presença de poucos poros. O nióbio e o pentóxido de nióbio na condição de aspergidos mantiveram sua ductilidade e demonstraram boa aderência do revestimento ao substrato quando submetido a pré aquecimento, apresentando boa estabilidade a elevadas temperaturas e ótima resistência à corrosão salina.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de testes eletroquímicos de avaliação de resistência à corrosão;
- Realização de testes de avaliação da resistência dos revestimentos à corrosão naftênica e por compostos sulfurosos;
- Análise de revestimentos obtidos através da otimização dos parâmetros de deposição;
- Comparação de revestimentos de Nióbio depositados com utilização de diferentes gases de arraste;
- Obtenção de revestimentos através de outros processos de Aspersão Térmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CAPRA, A.R. **Desenvolvimento de intermetélicos Fe/Al através de Aspersão Térmica e tratamento posterior**. 137f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.
- [2] SKIPPINS, J. et al. **High Acid Crude**. Chevron Texaco, 2002.
- [3] CARVALHO, L.J. de. **Estudo do Comportamento de revestimentos a base de Nióbio em presença de petróleo com elevado índice de acidez**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1998.
- [4] CARVALHO, L.J. de. **Estudo do comportamento de revestimentos à base de Nióbio aplicados por Aspersão Térmica a Chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.
- [5] GOMES, A.C.T. **Estudo do comportamento corrosivo de ácidos naftênicos em escoamento**. Curitiba: UFPR, 2003. (PIPE - Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia). Projeto concluído.
- [6] GUIMARÃES, R.F. *et al.* **Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis submetidos a ciclos de fadiga térmica**. Trabalho apresentado no 3º Congresso Brasileiro de Pesquisa & Desenvolvimento em Petróleo e Gás.
- [7] UNITED STATES PATENT APPLICATION PUBLICATION. Miranda et al. **Niobium based paints and coatings, its oxides and anticorrosive use**. US 2004/0132885 A1. Jul.8,2004.
- [8] DERUNGS, W.A. **Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries**. Materials Performance, vol.16.nº10,pp24-35. 1977.
- [9] CAPRA, A. R. **Revestimentos protetores por barreira contra corrosão pelo ácido naftênico**. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003.
- [10] SANTOS, T. dos. **Corrosão por ácidos naftênicos em unidades de destilação atmosférica e a vácuo**. Relatório Interno Petrobrás/ REPLAN.
- [11] SCATTERGOOD, L. *et al.* **Naphthenic Acid Corrosion, na update of control methods**. Corrosion, paper n.197. 1987.
- [12] SLAVCHECA, E. *et al.* **Review of naphthenic acid corrosion in oil refining**. British Corrosion Journal, vol.34, nº2. 1999
- [13] GABETTA, G.; MANCINI, N.; MONTANARI, L. **Preliminary results of a project on crude oil corrosion**. Corrosion paper, 2003

- [14] ALVISI, P.P. **Ocorrência de Corrosão naftênica em carcaça de bomba de diesel leve.** 6º COTEC Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. 22º CONBRSCORR Congresso Brasileiro de Corrosão. Bahia, 2002.
- [15] SLAVCHECA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. **Factors controlling naphthenic acid corrosion.** Corrosion 98 – NACE, paper 579. 1998.
- [16] LEWIS, K. R.; DAANE, M.L.; SHELLING, R. **Processing corrosive crude oils.** Corrosion 99 – NACE, paper 337. 1999.
- [17] BABAIAK-KIBALA, E. et al. **Naphthenic acid corrosion in refinery settings.** Materials Performance, vol.32, nº4.1993.
- [18] GUTZEIT, J. **Naphthenic acid corrosion in oil refineries.** Materials Performance, vol.16, nº10. 1977.
- [19] FARAH, M.A. **Caracterização do petróleo e seus produtos: combustíveis.** Rio de Janeiro, 1985
- [20] PIEHL, R.L. **Naphthenic acid corrosion in crude distillation units.** Materials Performance, vol.27, nº1, 1988.
- [21] GARVERICK, L. **Corrosion in the petrochemical industry.** ASM International, USA. 1995.
- [22] MIRANDA, L.R.M.; CARVALHO, L.J.; PAIVA, G.J.M.; FONTES, R.G.M. **Estudo do comportamento do nióbio em presença de petróleo com elevado índice de acidez.** ABRACO. Resumo
- [23] JONES, D.A. **Principles and prevention of corrosion.** Second Editions. Prentice Hall. Upper Saddle River. 1996.
- [24] DILLON, C.P. **Corrosion control in the chemical process industries.**
- [25] RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle.** Editora Hemus. São Paulo, 1995.
- [26] COOPER, C.M. **Naphthenic acid corrosion: Hydrocarbon processing,** vol.51, nº8. 1972.
- [27] BLANCO, E.F. et al. **Experience with naphthenic acid corrosion in refinery distillation process units.** Corrosion, nº99. 1983.
- [28] GILLESBERG, B. **Future use of Tantalum within corrosion engineering and energy production.** TIC – Tantalum-Niobium international Study Center. Bulletin nº129.pp2-3. 2007
- [29] GRAHAM, Ronald A.; SUTHERLIN, Richard C. Wah Chang. **Niobium and Niobium Alloys in Corrosive Applications.** Niobium Science and Technology, pp 337 – 355. TMS, 2001

- [30] ASM International. **Alloying: understanding the basics**. The Materials Informations Society. Ohio, 2001.
- [31] SIMON, H., **Aspectos de La corrosion em El procesamiento de crudos pesados**. Boletim Técnico ARPEL, 9, 196-98. Rio de Janeiro, 1980.
- [32] BABAIAK-KIBALA, E. et al. **Naphthenic acid corrosion in refinery settings**. Materials Performance, vol.32, nº4.1993.
- [33] BLANCO, E.; HOPKINSON, B. **Experience with Naphtenic Acid Corrosion in refinery Destillation Process Units**, Corrosion paper 99, 1999
- [34] LYAKISHEV, N.P. **Niobium in steels and alloys: Metallurgical aspects of niobium from mineral deposits to alloy production and applications**. São Paulo, CBMM, 1984.
- [35] GRILL, Robert. **Niobium for coins**. TIC Tantalum - Niobium International Study Center. Bulletin n.129, p.6-8. Bruxelas, Bélgica,2007.
- [36] INOUE, Henry. **Niobium in high temperature applications**. Metals and Ceramics Division Oak Ridge National Laboratory, Tennessee. USA
- [37] DEARDO, A.J. **Fundamental metallurgy of niobium in steel**. Basic Metal Processing Research Institute. Department of Materials Science and Engineering. University of Pittsburg, Pittsburg, PA 15261, U.S.A.
- [38] CORREA, L. A. **Resistência da liga Ferro-Alumínio à corrosão pelo ácido naftênico**. Boletim Técnico Petrobrás, Jan/Mar Rio de Janeiro, Brasil, 1990.
- [39] DOS SANTOS I. **Corrosão por ácidos naftênicos em unidades de destilação atmosférica e a vácuo**. Relatório interno Petróbras/REPLAN, 1992
- [40] COVINO,B.S.; CARTER Jr, J.P.;CRAMER, S.D. **The corrosion behavior of niobium in hydrochloric acid solutions**. US Bureau of Mines., NACE, 1980.
- [41] ROBIN, A.; ROSA, J. **Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions**, International Journal of Refractive Metals & Hard Materials, vol. 18 (1), 2000, 13-21
- [42] Fairbrother, F. **The chemistry of niobium and tantalum: Topics in inorganic chemistry and general chemistry**, Ed.P. Robinson, Monograph 10, Elsevier, Amsterdam, 1967.
- [43] MENON, E.S.K.; MENDIRATTA, M.G.; DIMIDUK, D. M. **Oxidation Behavior of Complex Niobium Based Alloy**. Niobium Science and Technology, pp 121 – 145. TMS, 2001

- [44] MARIANO, N.A.; PIRES, A.C.; MUROLO, J.P.; KURI, S.E. **Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas**. Universidade São Francisco, 2005.
- [45] MARIANO, N.A.; SOUZA, C.A.C., MAY, J.E.; KURI, S.E. **Influence of Nb content in the corrosion resistance and saturation magnetic density of FeCuNbSiB alloys**. Materials Science and Engineering, p. 354.1-5. UFSCar, São Carlos. Sp, Brazil, 2003.
- [46] HAMDY, A.S.; EL-SHENAWY, E.; EL-BITAR, T. **The corrosion behavior of niobium bearing cold deformed austenitic stainless steels in 3.5%NaCl solution**. Materials Letters Science Direct. Cairo Egito, 2006.
- [47] THORPE, M. L. **Thermal Spray**. Advanced Materials & Processes, p.50-61. 1993.
- [48] PAREDES, R. S. C. **Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para a proteção do aço contra corrosão marinha**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.
- [49] RODRIGUEZ, R. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003.
- [50] AWS American Welding Society, Inc. **Thermal Spraying: practice, theory, and applications**. 1985
- [51] KREPSKI, R.P. **Thermal Spray coatings applications in the chemical process industries**. Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries. Inc. NACE International. Georgeown, 1993.
- [52] DESHPANDE, S. *et al.* **Mechanisms of oxidation and its role in microestrutural evolution of metallic thermal spray coatings – Case study for Ni-Al**. Surface & Coatings Technology. 2005.
- [53] GRANT, P.S. **The velocity and temperature of steel droplets during arc electric spraying**. Surface & Coatings Technology 195. 2005.
- [54] PAREDES R. C.; RODRIGUES, R. M. P. H.; BOND, D.; DA SILVA, P. S. C. P.; LIMA, D. F. B. **Comparação da obtenção de Intermetálicos Fe/Al através de Aspersão Térmica com alumínio e Alonização**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, 2002.
- [55] MARANHO, O. **Influência da preparação da superfície na aderência de revestimentos de alumínio depositada por aspersão térmica a chama**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1996.

[56] QUELHAS, K. A. S. **Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico**. Tese (Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

[57] HSIEH, J. H. *et al.* **Niobium Coatings on 316L Stainless Steel for Improving Corrosion Resistance**. Surface and Coatings Technology, v.49, p.83-86, 1991.

[58] Niobium Science & Technology Proceedings of the International Symposium **Niobium: Niobium and Niobium Alloys in Corrosive Applications**. Florida: TMS, p.337-354, dez. 2001.

[59]